

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGE-
WANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT

Organ für das Gesamtgebiet der wissenschaftlichen und technischen Kolloidchemie
und Kolloidphysik und für die Veröffentlichungen der **Kolloid-Gesellschaft**,

zur Zeit vereinigt mit den
KOLLOID-BEIHEFTEN

Unter besonderer Mitwirkung von

H. ERBRING MÜNCHEN **G. F. HÜTTIG** PRAG **E. MANEGOLD** DRESDEN **F. H. MÜLLER** LEIPZIG **W. SCHEELE** CELLE **G. SCHEIBE** MÜNCHEN

nach 36jähriger Leitung durch
WOLFGANG OSTWALD †
(1907—1943)

in Vertretung herausgegeben von
A. LOTTERMOSER

REFERATENTEIL: **R. E. LIESEGANG**, FRANKFURT; PATENTTEIL: **J. REITSTÖTTER**, BERLIN

INHALT

- | | | |
|---|-----|--|
| Straubel, R. (Jena), Zur Geometrie der Kugelpackungen, III. (mit 27 Abb.) . . . | 81 | <i>Aus dem Institut für anorganische Chemie der Universität Sofia (Bulgarien).</i> |
| <i>Aus dem Institut für Zelluloseforschung Glanzstoff-AKU-HKI, Utrecht (Holland).</i> | | |
| Hermans, J. J. (Utrecht, Holland), Beiträge zur Theorie der Viskosität der Lösungen makromolekularer Substanzen. III. Einige allgemeine Betrachtungen über die Konzentrationabhängigkeit der Viskosität von Lösungen makromolekularer Substanzen | 95 | Balarew, D. (Sofia, Bulgarien), Der disperse Bau der festen Systeme und seine thermodynamische Begründung, XVI. (mit 1 Abb.) |
| <i>Aus dem Laboratorium für Elektrizität der Universität Jassy (Rumänien).</i> | | 116 |
| Procopiu, St. (Jassy, Rumänien), Zur Theorie der elektrischen und magnetischen Doppelbrechung und des Dichroismus der kristallinen Suspensionen und der kolloiden Lösungen (mit 5 Abb.) | 98 | <i>Mitteilung aus dem Laboratorium für Elektronenoptik der Siemens & Halske AG., Berlin-Siemensstadt, und dem Institut für theoretische Physik der Deutschen Karls-Universität und Technischen Hochschule in Prag.</i> |
| <i>Aus dem Physikalisch-chemischen Laboratorium der Universität Athen (Griechenland).</i> | | Borries, B. v., und Walter Glaser, Über die Temperaturerhöhung der Objekte im Übermikroskop (mit 4 Abb.) |
| Karagunis, G., und P. Nikolaïdis (Athen, Griechenland), Über das Verhalten von Antipoden an optisch aktiven Grenzflächen, II. (mit 2 Abb.) | 112 | 123 |
| | | <i>Aus der Abteilung für Anorganische, Physikalische und Katalytische Chemie des Instituts für Chemie und Landwirtschaft „Nikolaos Kanellopoulos“, Piräus (Griechenland).</i> |
| | | Schwab, G.-M., und A. Karatzas (Athen, Griechenland), Über Zwischenzustände bei der thermischen Zersetzung von Pyrit und die Methoden ihrer Erfassung (mit 6 Abb.) |
| | | 128 |

Fortsetzung umstehend

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Liesegang, R. E. (Frankfurt a. M.), W. J. Schmidt 60 Jahre alt (mit 1 Abb.)	135
<i>Aus dem Botanischen Institut der Universität Gießen.</i>	
Küster, E. (Gießen), Rhythmische Kalziumkarbonatablagerungen auf lebenden Pflanzenzellen (mit 3 Abb.)	138
<i>Aus dem Institut für Kolloidforschung und dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Biophysik, Frankfurt a. M.</i>	
Liesegang, R. E. (Frankfurt a. M.), Der Sahlbomsche Strömungsstrom	139
Marcelin, A. (Paris, Frankreich), Die Zwischenfilme. Die drei Bereiche der Schmierung (mit 13 Abb.)	140
Ackermann, A. (Berlin), Die Bildung organischer Substanz beim Lösen von Eisen	150

Referate:	
I. Grenzschichtforschung	152
II. Film- und Fadenforschung	153
III. Kolloidforschung	153
IV. Methoden, Apparate und Analyse	153
V. Kosmische Physik, Mineralogie und Agrikulturchemie	154
VI. Biochemie und Medizin	154
VII. Technische Kolloidforschung	157

Bücherbesprechungen:	
Lange, J., Einführung in die physikalische Chemie. Thermodynamik. Kinetik	159
Meisser, O., Praktische Geophysik für Lehre, Forschung und Praxis	160
Rick, A. W., Chemischer Bautenschutz. Zweite erweiterte und verbesserte Auflage	160

Die nächsten Hefte der „Kolloid-Zeitschrift“ werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Hüttig, G. F., Wilhelm Blitz als Kolloidchemiker.	schaften des Humus. Dioxan-Extraktion und Dispersitätschemie des Fichtenholzignins.
Hüttig, G. F., und Kunda, Experimenteller Beitrag zu dem Erinnerungsvermögen der festen Materie.	Boersch, H., Über Ränder der elektronenmikroskopischen Abbildungen.
Riehl, N., Einlige Beobachtungen über Diffusion von Gasen durch Gummirollen.	Meyer, Karl A. G., Über die Raumbfüllung von Pulverdispersionen im begrenzten Raum, I., II.
Dolmetsch, H., E. Franz und E. Correns, Zusammenhänge zwischen morphologischer Struktur und Kettenlänge bei nativen Zellulosefasern.	Tschapek, M., und N. Ssakun, Über die Wechselwirkung des Humats mit den mineralischen Bestandteilen des Bodens.
Broser, W., K. Goldstein und H. E. Krüger, Chemische Konstitution und Kolloidstruktur faserbildender vollsynthetischer Hochpolymerer, II.	Balarew, D., Der disperse Bau der festen Systeme und seine thermodynamische Begründung, XVII, XVIII.
Pavelka, F., Untersuchungen über die Aluminium-Deckschicht, II.	Genninger, C., Die chemische Aufbereitung von Braunkohle unter Berücksichtigung eines eigenen Verfahrens.
Perrenoud, Zur Kenntnis der kolloidchemischen Eigen-	Waeser, B., Die Patentlage auf dem Gebiete der Hartmetalle.

Die „Kolloid-Zeitschrift“ erscheint monatlich. Jedes Heft ist 5—6 Bogen stark. 3 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes RM 18.—. Im Jahre erscheinen 4 Bände. — Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die „Kolloid-Zeitschrift“ zum Vorzugspreis mit 20 % Ermäßigung. — Die „Kolloid-Zeitschrift“ ist durch alle Buchhandlungen, Postanstalten des In- und Auslandes, sowie direkt vom Verlag zu beziehen.

Alle geschäftlichen Mitteilungen, Zahlungen, Anzeigen usw. direkt an den Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32, erbeten.

Zahlungen für den Verlag Theodor Steinkopff, Dresden, können auf nachstehende Konten geleistet werden: Bankkonten: Allgemeine Deutsche Creditanstalt, Dresden, Depositenkasse B — Reichsbank-Girokonto Dresden Nr. 7245 — Rumänische Kreditbank, Bukarest — Deutsche Bank, Filiale Istanbul. — Postscheckkonten: Dresden 17417, Belgrad 68161, Budapest 13176, Prag 600770, Zürich VIII 25401.

Manuskripte werden vom Schriftleiter sowie von folgenden Herren des „Beirates“ entgegengenommen:

Prof. Dr. H. Erbring, München 13, Franz-Joseph-Str. 31; Prof. Dr. G. F. Hüttig, Prag II, Berggasse 3; Prof. Dr. E. Manegold, Dresden A 24, Langemarckstr. 68b; Dozent Dr. F. Horst Müller, Mölkau bei Leipzig, Julius-Schreck-Str. 32; Dozent Reg.-Rat Dr. W. Scheele, Celle (Hannover), Kreuzgarten 52; Prof. Dr. G. Scheibe, München, Walther-von-Dyck-Platz 1. Geschäftsführender Schriftleiter in Vertretung: Prof. Dr. A. Lottermoser, Dresden-A. 24, Altenzeller Str. 31.

Autoren von Originalarbeiten erhalten 75 Sonderdrucke kostenlos. Weitere Exemplare werden nur auf besonderen Wunsch und gegen Berechnung geliefert.

Die Schriftleitung bittet um Verständnis dafür, daß zukünftig bei allen für die Kolloid-Zeitschrift und die Kolloid-Beihefte eingesandten Beiträgen besonders strenge Auswahl getroffen und besonderer Nachdruck auf größtmögliche Kürze gelegt werden muß. Knappe Zusammenfassungen am Schlusse der Arbeiten sind nach wie vor notwendig.

Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor.

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

zur Zeit vereinigt mit den Kolloid-Beiheften

106. Band

Februar 1944

Heft 2

Zur Geometrie der Kugelpackungen, III.

Von Rudolf Straubel (Jena).¹⁾

(Eingegangen am 3. Dezember 1943)

In diesem Teil III wird eine Auswahl von Anordnungen mit mehr als 12 Elementen gegeben.

Systeme mit 13 Elementen.

Von solchen Anordnungen ist aus I. 14) $S_{13a} = PR_4^4 R_4^4 R_4^0$ mit $s = 57,135$ bekannt. Sie läßt sich auch anders betrachten, einmal als $\bar{R}_3^0 \bar{R}_6^1 Rh$, bei der die Striche über den ersten beiden Gruppen bedeuten, daß die Achsen voneinander verschieden sind. Ein Element von $\bar{R}_3^0$ liegt in der Lücke von $\bar{R}_6^1$, die beiden anderen in den Nachbarkerben der Kerbe, die der Lücke gegenüberliegt. In letzterer Kerbe und in der Lücke von R_4^1 liegen 2 Elemente von Rh , während die beiden anderen nur je eines der übrigenbleibenden Elemente von R_6^1 berühren.

Eine dritte Auffassung der Anordnung geht von einer der beiden Symmetrie-Ebenen aus, in denen 5 Elemente liegen, also von einem R_5 auf einem größten Kreis. Dieses R_5 hat 3 Lücken, von denen die äußeren von der mittleren durch je 1 Element getrennt sind. Auf jeder Seite des R_5^3 liegt 1 Rh , von dem 1 Element in der mittleren Lücke von R_5 liegt, das gegenüberliegende sich gegen das mittlere Element der Dreiergruppe von R_5^3 stützt und die beiden anderen in den äußeren Lücken von R_5^3 liegen.

Hier soll eine allgemeine Bemerkung eingeschoben werden, die sich auf die Verschiedenheit der Form bezieht, die die Bestimmungsgleichung von s zeigen kann. In I. 14) war eine Lösung gegeben, eine zweite angedeutet. Die erste ging von einer Symmetrie-Ebene mit 5 Elementen aus, die 2. benutzte eine solche mit 3 Elementen, gab aber nur die Ausgangsgleichungen, nicht die Bestimmungsgleichung für s . Dies soll hier nachgeholt werden.

Setzt man in die angegebene Identität die Werte von $q, r, q+r$ aus den Gleichungen (4), (3), (1), so folgt

$$\sin^2 \frac{s}{2} + \cos^2 s - 2 \sin \frac{s}{2} \cos s \sin 2h_2 = \cos^2 \frac{s}{2} (1 - \sin^2 2h_2).$$

Mit

$$\sin 2h_2 = \frac{2 \operatorname{tg} h_2}{1 + \operatorname{tg}^2 h_2}$$

¹⁾ Der Verfasser starb am 2. 12. 1943 vor Durchsicht der Fahrenabzüge, die von anderer Seite besorgt wurde.

der Gleichung (2) und Abspaltung des Faktors $\sin^2 \frac{s}{2}$ erhält man

$$(2 + \operatorname{tg}^2 s)^2 \cos s + 4\sqrt{2} \cos \frac{s}{2} (2 + \operatorname{tg}^2 s) = \frac{4(1 + \cos s)^2}{\cos^2 s}$$

oder

$$b) \quad \sqrt{2} \cos \frac{s}{2} = \frac{(1 + \cos s)^2}{1 + \cos^2 s} - \frac{1 + \cos^2 s}{4 \cos s},$$

während die erste Bestimmungsart von s in I. 14) bei Einführung von $\cos s$ die Form a) zeigte:

$$\sqrt{2} \cos \frac{s}{2} \{-1 + 6 \cos^2 s - \cos^4 s\} = 1 - 2 \cos^2 s + 5 \cos^4 s.$$

Eine dritte Bestimmung von s benutzt wieder den Längenskreis der ersten von I. 14), aber an Stelle der Gleichung

$$\sin \frac{s}{2} = \sin p \sin \frac{\pi}{4},$$

die aus ihr folgende

$$\cos p = \sqrt{\cos s}$$

und eliminiert aus dieser,

$$s + 2h_1 + p = \pi$$

und der Gleichung (5) nämlich

$$\operatorname{tg} h_1 = \operatorname{tg} s \frac{1 - \cos^2 s}{1 + \cos^2 s}$$

h_1 und p .

Aus

$$\cos (2h_1 + s) = -\sqrt{\cos s}$$

erhält man

$$\{(1 + \cos^2 s)^2 - \operatorname{tg}^2 s (1 - \cos^2 s)^2\} \cos s - 2 \operatorname{tg} s \sin s (1 - \cos^4 s) = -\sqrt{\cos s} \{(1 + \cos^2 s)^2 + \operatorname{tg}^2 s (1 - \cos^2 s)^2\}.$$

Der Klammerinhalt rechts ist

$$\frac{1 + \cos^4 s}{\cos^2 s} + 2 (\cos^2 s - \sin^2 s).$$

Nach einigen Reduktionen erhält man die Gleichung

$$c) \quad \frac{\operatorname{tg}^4 s + 4}{3 \operatorname{tg}^4 s - 4} = \sqrt{\cos s}$$

oder

$$\operatorname{tg}^4 s = 4 \frac{\sqrt{\cos s} + 1}{3 \sqrt{\cos s} - 1},$$

a) und b) lassen sich selbstverständlich kombinieren und dadurch etwas einfachere Formen erzielen. Viel wird damit aber nicht erreicht. Ich gebe nur eine Kombination, bei der in der ersten und zweiten Lösung

$$2 \cos \frac{s}{2} - 1$$

gebildet wird. Aus der ersten folgt

$$\begin{aligned} \left(\sqrt{2} \cos \frac{s}{2} - 1 \right) (-1 + 6 \cos^2 s - \cos^4 s) &= \\ &= 2 (1 - \cos^2 s) (1 - 3 \cos^2 s), \end{aligned}$$

aus der zweiten

$$\left(\sqrt{2} \cos \frac{s}{2} - 1 \right) = \frac{-1 + 6 \cos^2 s - \cos^4 s}{4 (1 + \cos^2 s) \cos s},$$

also erhält man

$$\left(\sqrt{2} \cos \frac{s}{2} - 1 \right)^2 = \frac{1}{2} \cdot \frac{1 - \cos^2 s}{1 + \cos^2 s} \cdot \frac{1 - 3 \cos^2 s}{\cos s}.$$

Mit $\cos s$ multipliziert, ergeben die beiden Glieder links

$$\begin{aligned} \{(1 + \cos^4 s)(1 - \lg^2 s) + 2\} \cos^2 s - 2 \sin^2 s (1 - \cos^4 s) &= \\ = 3 \cos^2 s + \cos^6 s - \sin^2 s (1 + \cos^4 s) - 2 \sin^2 s + &+ \\ + 2 \sin^2 s \cos^4 s = 3 (\cos^4 s - \sin^4 s) + \cos^4 s = &= \\ = 4 \cos^4 s - 3 \sin^4 s. \end{aligned}$$

Rechts erhält man

$$\begin{aligned} -\cos s \sqrt{\cos s} \left\{ \frac{1 + \cos^4 s}{\cos^2 s} + 2 \cos^2 s - 2 \sin^2 s \right\} &= \\ = -\frac{1}{\sqrt{\cos s}} \{ (1 + \cos^4 s) + 2 \cos^4 s - 2 \sin^2 s \cos^2 s \} &= \\ \{ 4 \cos^4 s + \sin^4 s \}, \end{aligned}$$

also ist

$$\sqrt{\cos s} (4 - 3 \lg^2 s) + 4 + \lg^4 s = 0$$

oder

$$\lg^4 s = 4 \frac{\sqrt{\cos s} + 1}{3 \sqrt{\cos s} - 1}.$$

Ein S_{13b} gewinnt man, indem man auf beiden Seiten eines auf einem größten Kreis liegenden R_5 mit 2 gleichen, durch 1 Element getrennten Lücken, also eines R_5^2 je 4 Elemente

so einbaut, daß 2 sich nicht berührende in den Lücken von R_5 liegen, während die beiden anderen sich selbst, die beiden ersten und die nicht beanspruchten Elemente von R_5 berühren. Aus der Fig. S_{13b} folgt

$$(1) \cos s = \sin p_1 \cos \left(\alpha_1 - \frac{s}{2} \right)$$

$$(2) \sin \frac{s}{2} = \sin p_1 \sin \alpha_1 \quad (4) \frac{3s}{2} + 2k_2 = \pi$$

$$(3) \cos s = \sin p_2 \cos k_2 \quad (5) \alpha_1 + \beta + k_2 = \pi$$

$$(6) \cos s = \cos p_1 \cos p_2 + \sin p_1 \sin p_2 \cos \beta.$$

(3) und (4) liefern eine Beziehung s und p_2 , (1) und (2) nach Elimination von α_1 eine solche zwischen s und p , nämlich

$$\cos p_1 = 2 \lg \frac{s}{2} \sqrt{\cos s}.$$

Einfacher folgt diese aus

$$\cos p_1 = \cos q_1 \cos \frac{s}{2}$$

$$q_1 + 2q = \frac{\pi}{2}, \quad \lg \frac{s}{2} = \sin q \lg \frac{\pi}{4}.$$

Für ein beliebiges s berechnet man der Reihe nach p_1 , p_2 , dann aus (1) oder (2) α_1 , aus (4) und (5) β und kontrolliert die richtige Wahl von s durch (6)

$$\begin{aligned} s &= 56,70, & p_1 &= 36,897, & p_2 &= 54,305, \\ \alpha_1 &= 52,277, & \beta &= 80,251. \end{aligned}$$

S_{13c} ergibt sich, wenn man ein R_5^2 auf einem größten Kreis voraussetzt, bei dem die zwei gleichen Lücken durch 2 Elemente getrennt sind, in den Lücken auf jeder Seite 2 von 4 Elementen legt. Die Verfügung über die Elementen- oder Lückengröße gestattet dann noch ein drittes Element einzubauen, das die beiden ersten und ein oder zwei Elemente von R_5 berührt. Wird nur ein Element von R_5 berührt, so muß dieses das mittlere Element der Dreiergruppe von R_5 sein. Dies ist aber die Anordnung S_{11d} . Da in den fünfeckigen Löchern dieser Anordnung kein

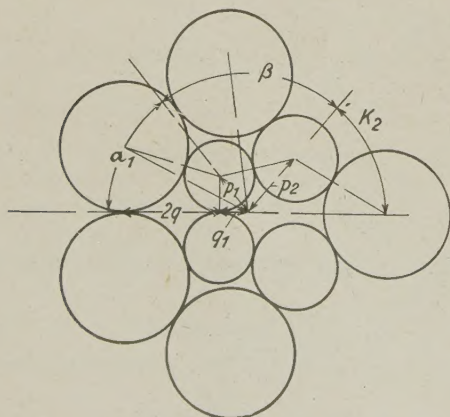


Fig. S_{13b}

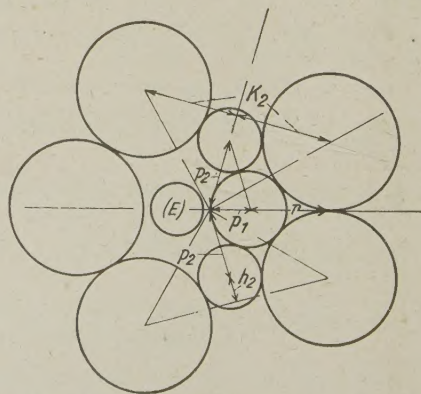


Fig. S_{13c}

weiteres Element Platz hat, scheidet der Fall, daß nur 1 Element von R_5 berührt wird, aus, und es bleibt nur der zweite Fall, daß das dritte Element einer Seite in der Kerbe der beiden die Lücken von R_5^2 trennenden Elemente liegt.

Für die Festlegung der vierten Elemente bleibt keine Freiheit mehr, deshalb muß man sich darauf beschränken, zu untersuchen, ob auf jeder Seite eines solchen S_{11} noch 1 Element mit Spielraum Platz hat. Nach der Fig. S_{13c} hat man die Gleichungen

$$\begin{aligned} (1) \quad r + p_1 &= \frac{\pi}{2} & (2) \quad 2k_2 + \frac{3s}{2} &= \pi \\ (2) \quad h_2 + p_2 &= \frac{\pi}{2} & (4) \quad \cos s &= \sin p_1 \cos \frac{s}{2} \\ & & (5) \quad \cos s &= \sin p_2 \cos k_2 \\ (6) \quad \cos s &= \cos p_1 \cos p_2 + \sin p_1 \sin p_2 \cos \left(k_2 + \frac{s}{2} \right). \end{aligned}$$

Aus ihnen folgt

$$\cos s = \cos p_1 \cos p_2 + \frac{\cos s}{\cos \frac{s}{2}} \frac{\cos s}{\sin \frac{3s}{4}} \sin \frac{s}{4}$$

oder, da

$$\frac{\sin \frac{3s}{4}}{\sin \frac{s}{4}} = 2 \cos \frac{s}{2} + 1$$

$$\cos s \left\{ 1 - \frac{\cos s}{\cos \frac{s}{2} (2 \cos \frac{s}{2} + 1)} \right\} = \cos p_1 \cos p_2$$

$$\frac{\cos^2 s \left(1 + \cos \frac{s}{2} \right)^2}{\cos^2 \frac{s}{2} (2 \cos \frac{s}{2} + 1)^2} = \left(1 - \frac{\cos^2 s}{\cos^2 \frac{s}{2}} \right) \left(1 - \frac{\cos^2 s}{\cos^2 k_2} \right)$$

und nach einigen Reduktionen

$$\frac{\cos^2 s}{\cos \frac{s}{2}} \cdot \frac{8 \cos^2 \frac{s}{2} + 13 \cos \frac{s}{2} + 4}{\left(2 \cos \frac{s}{2} + 1 \right)^2} = 1.$$

$$\begin{aligned} s &= 56,114, & k_2 &= 47,915 \\ r &= 50,817, & h_2 &= 33,710, \\ p_1 &= 39,183, & p_2 &= 56,290. \end{aligned}$$

In dem fünfeckigen Loch hat also 1 Element mit dem Durchmesser $p_1 + 90 - s = 129,183 - 56,114 = 73,069$ Platz.

S_{13d} ist $R_5^0 R_5^5 R_3^1$, bei dem das mittlere Element von R_3^1 sich gegen 1 Element von R_5^5 stützt, während die beiden anderen je 2 Elemente von R_5^5 berühren. Sind p und q die Abstände der Mittelpunkte bzw. der Berührungspunkte der Elemente von R_5^0 von dem in R_5^0 liegenden Pol, dann gelten (Fig. S_{13d})

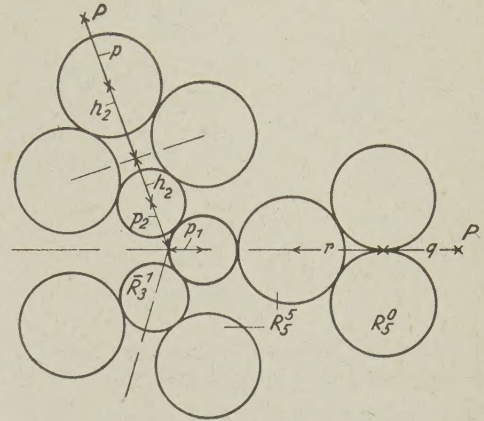


Fig. S_{13d}

$$\begin{aligned} (1) \quad \sin p &= \frac{\sin \frac{s}{2}}{\sin \frac{\pi}{5}} & (2) \quad \sin q &= \frac{\operatorname{tg} \frac{s}{2}}{\operatorname{tg} \frac{\pi}{5}} \\ (3) \quad q + r + s + p_1 &= \pi & (4) \quad p + 2h_2 + p_2 &= \pi \\ (5) \quad \cos s &= \cos p_1 \cos p_2 + \sin p_1 \sin p_2 \cos \frac{3\pi}{5} \end{aligned}$$

und die aus

$$\operatorname{tg} k_2 = \sin (h_2 + p_2) \operatorname{tg} \frac{\pi}{5}$$

und

$$\cos k_2 \cos h_2 = \cos s,$$

folgende

$$(6) \quad \sin (s - h_2) \sin (s + h_2) = \cos^2 s \sin^2 (h_2 + p) \operatorname{tg}^2 \frac{\pi}{5}.$$

Für die Berechnung zerlegt man (5) zweckmäßig unter Einführung einer Größe μ in

$$(5a) \quad \operatorname{tg} \mu = \operatorname{tg} p_1 \cos \frac{3\pi}{5}$$

und

$$(5b) \quad \cos (p_2 + \mu) = \frac{\cos \mu \cos s}{\cos p_1},$$

μ ist die Projektion von p_1 auf die Verlängerung von p_2 .

$$\begin{aligned} s &= 54,838 & p &= 51,575 \\ r &= 49,550 & q &= 45,563 \\ p_1 &= 30,049 & \mu &= 10,135 \\ p_2 &= 38,949 & h_2 &= 44,738 \end{aligned}$$

S_{13e} ist $(E) R_6^0 R_6^0$ mit $s = 54,74$; S_{13f} ist $R_3^0 R_6^3 R_3^3 P$. Legt man einen Längenzirkel durch eine Lückenmitte, einen zweiten durch einen Berührungspunkt eines Elementenpaares von R_6^3 , so erhält man (Fig. S_{13f} und S'_{13f})

$$\begin{aligned} (1) \quad \sin \frac{s}{2} &= \sin p_1 \sin \frac{\pi}{3} & (5) \quad \cos t_1 \cos \frac{s}{2} &= \sqrt{\cos s} \\ (2) \quad \operatorname{tg} \frac{s}{2} &= \sin q_1 \operatorname{tg} \frac{\pi}{3} & (6) \quad \operatorname{tg} k_1 &= \sin (h_1 + p_1) \operatorname{tg} \beta_1 \\ (3) \quad p_1 + 2h_1 + s' &= \pi & (7) \quad \operatorname{tg} \frac{s}{2} &= \sin (2t_1 + q_1) \operatorname{tg} \beta_2 \\ (4) \quad \cos h_1 \cos k_1 &= \cos s & (8) \quad \beta_1 + \beta_2 &= \frac{\pi}{3}. \end{aligned}$$

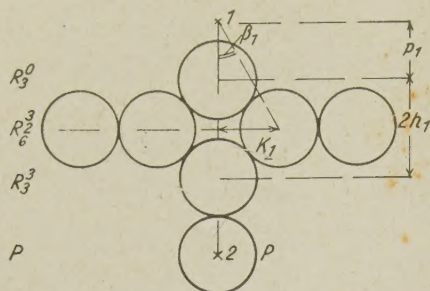


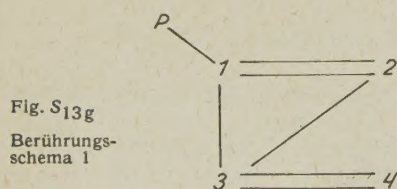
Fig. S13f

$2t_1$ ist die Diagonale des quadratischen Loches auf dem zweiten Längsenkreis, das von einem Elementenpaar von R_3^0 und R_6^3 gebildet wird. Es ergibt sich

$$\begin{array}{ll} s = 54,464 & p_1 = 31,897 \\ t_1 = 30,972 & q_1 = 17,285 \\ h_1 = 46,820 & \beta_1 = 32,360 \\ k_1 = 31,856 & \beta_2 = 27,648 \end{array}$$

Zwei weitere S_{13} ergeben sich, wenn man von dem nach I wegen Durchdringung von Elementen unmöglichen $P_4 R_3$ ausgeht und Änderungen anbringt, die eine Durchdringung vermeiden. Dies kann erstens durch Verdrehung einer Elementengruppe gegen die Restgruppe um die dreizählige Achse geschehen.

$S_{13g} = PR_3^3 R_3^3 R_3^3 R_3^0$ liegen — die Ringzahlen vom Pol aus gerechnet — die Elemente des zweiten in den Lücken des ersten und die des dritten in den Kerben vom vierten (R_3^0). Die Elemente des dritten berühren je ein Element des ersten und zweiten und 2 Elemente des vierten (Berührungsschema 1: S_{13g}).

Fig. S13g
Berührungsschema 1

In einem Sektor von 120° , dessen Endlängsenkreise (1, 4) ein Element von R_3^0 berühren, lege man 2 Längsenkreise (2, 3) durch die Mittelpunkte der Elemente des ersten und zweiten R_3^3 . Man erhält dann aus der Fig. S13g und S'13g:

$$\begin{array}{ll} (1) \quad \operatorname{tg} \frac{s}{2} = \sin q \operatorname{tg} \frac{\pi}{3} & \\ (2) \quad \operatorname{tg} \frac{q+r}{2} \operatorname{tg} s \cos \beta = 1 & \\ (3) \quad \operatorname{tg} h = \operatorname{tg} s \cos \frac{\pi}{3} & \\ (4) \quad \cos s = -\cos 2h \cos(r+q) + \sin 2h \sin(q+r) \cos \gamma & \\ (5) \quad \beta + \gamma + \frac{\pi}{3} = \frac{2\pi}{3} & \end{array}$$

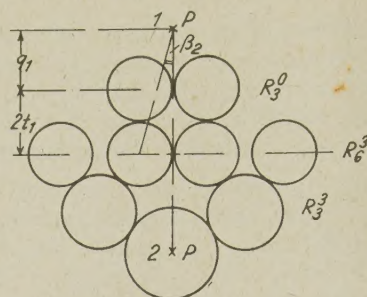


Fig. S'13f

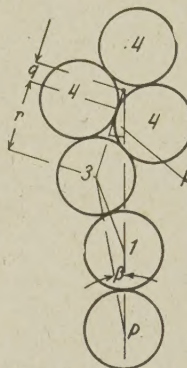


Fig. S13g

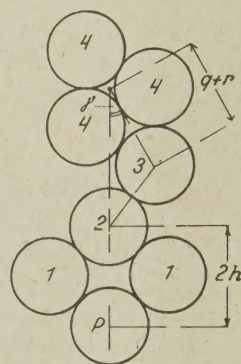


Fig. S'13g

mit den Werten

$$\begin{array}{lll} s = 56,470 & q = 18,061 & \beta = 16,270 \\ r = 51,173 & h = 37,036 & \gamma = 43,736 \end{array}$$

Das System hat 7 dreieckige, 3 viereckige und 3 fünfeckige Löcher. Es gibt von ihm 2 durch den Drall verschiedene Arten.

In dem zweiten Fall von einem Polelement und 4 Dreiecken haben wir das Berührungsschema 2: S_{13h} . Hier ist die im früheren Fall fehlende Berührung eines Elementes des zweiten mit einem des vierten Ringes vorhanden, dagegen berührt ein Element des ersten nur ein Element des zweiten Ringes. Aus der Fig. S13h erhält man

$$\begin{array}{ll} (1) \quad \sin \frac{s}{2} = \sin p \sin \frac{\pi}{3} & (2) \quad \operatorname{tg} \frac{s}{2} = \sin q \operatorname{tg} \frac{\pi}{3} \\ (3) \quad \cos s = \cos p \cos x + \sin p \sin x \cos \beta_1 & \\ (4) \quad \cos s = \cos(q+r) \cos x + \sin(q+r) \sin x \cos \beta_2 & \\ (5) \quad \beta_1 + \beta_2 = \frac{\pi}{3} & \end{array}$$

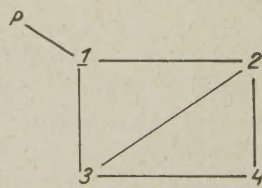


Fig. S13h. Berührungsschema 2.

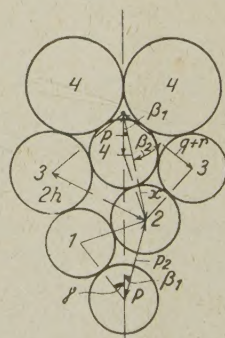


Fig. S13h

$$(6) \cos 2h = \cos(q+r) \cos x + \sin(q+r) \sin x \cos\left(\frac{\pi}{3} + \beta_1\right)$$

$$(7) \cos 2k = -\cos p \cos s + \sin p \sin s \cos \gamma$$

$$(8) \operatorname{tg} \frac{x}{2} \operatorname{tg} s \cos(\gamma + \beta_1) = 1.$$

Aus ihnen folgen die Werte

$$\begin{aligned} s &= 56,576 & r &= 51,278 & \beta_1 &= 5,849 \\ p &= 33,176 & x &= 89,556 & \beta_2 &= 54,151 \\ h &= 33,658 & \gamma &= 42,460 \\ k &= 48,565 \end{aligned}$$

Das System hat, wie das vorige, 7 dreieckige, 3 viereckige und 3 fünfeckige Löcher und kann in 2 durch den Drall verschiedenen Arten auftreten.

Von gemischten Systemen seien zuerst solche erwähnt mit drei R_4 und 1 Polelement. Davon gibt es 2 Arten:

$S_{131} = PR_4^4 - R_4^4 R_4^0$ mit den Gleichungen (Fig. S₁₃₁)

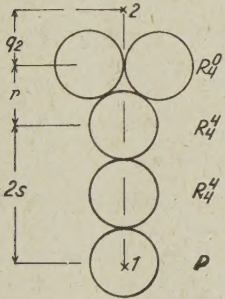


Fig. S₁₃₁

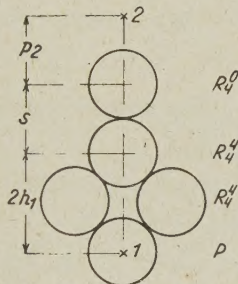


Fig. S_{13k}

$$(1) 2s + r + q_2 = \pi \quad (2) \operatorname{tg} \frac{s}{2} = \sin q_2 \operatorname{tg} \frac{\pi}{4}$$

und dem Werte $s = 52,023$.

$$S_{13k} = PR_4^4 R_4^4 - R_4^0 \text{ mit}$$

$$(1) 2h_1 + s + p_2 = \pi$$

$$(2) \operatorname{tg} h_1 = \operatorname{tg} s \cos \frac{\pi}{4} \quad (3) \sin \frac{s}{2} = \sin p_2 \sin \frac{\pi}{4}$$

und dem Werte $s = 53,390$ (Fig. S_{13k}).

Von gemischten Systemen mit vier R_3 und einem Polelement, bei denen die Elemente nur eines einzigen Nachbarringpaares auf gleichen Längenkreisen liegen, dürfte nur das System existieren, bei dem das Nachbarringpaar von den beiden mittleren Ringen gebildet wird, also $S_{131} = PR_3^3 R_3^3 - R_3^3 R_3^0$.

Aus

$$(1) 2h_1 + s + r + q = \pi$$

$$(2) \operatorname{tg} \frac{s}{2} = \sin q \operatorname{tg} \frac{\pi}{3} \quad (3) \operatorname{tg} h_1 = \operatorname{tg} s \cos \frac{\pi}{3}$$

(Fig. S₁₃₁) ergibt sich

$$\begin{aligned} s &= 51,916 & q &= 16,323 \\ r &= 46,683 & 2h_1 &= 65,077 \end{aligned}$$

Reine Längenkreis-systeme sind

$$S_{13m} = (E)R_6^0 - R_6^0 \text{ mit } s = 53,13$$

$$S_{13n} = PR_4^4 - R_4^4 R_4^0 \text{ mit } s = 48,23 \text{ usw.}$$

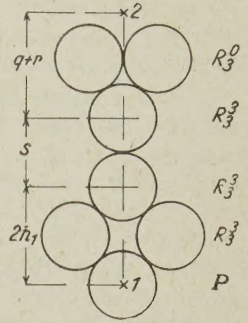


Fig. S_{13l}

Systeme mit 14 Elementen.

Von solchen Systemen ist aus I. 18 $S_{14a} = PR_4^4 R_4^4 R_4^4 P$ mit $s = 54,74$ bekannt. Es besitzt eine hohe Symmetrie, 3 vierzählige, 4 dreizählige und 6 zweizählige Achsen mit den entsprechenden Symmetrie-Ebenen. Man kann dieses System auch anders beschreiben:

1. Als R_6^2 auf einem größten Kreis mit gleichen Lücken und einem Rh auf jeder Seite, von dessen Elementen 2 in den Lücken von R_6 liegen.

2. Als zwei zueinander senkrechte, auf größten Kreisen liegende R_6^2 mit 2 gemeinschaftlichen Elementen und 4 in den winkelhalbierenden Ebenen liegenden, die Lücken-Elemente der R_6 berührenden Elemente.

3. Als $PR_3^3 R_3^3 R_3^3 R_3^3 P$, bei dem die Elemente des ersten R_3^3 die des dritten und die Elemente des zweiten R_3^3 die des vierten in den höchsten bzw. tiefsten Punkten berühren. Daraus ist klar, daß man durch Verdrehung der beiden Siebenergruppen eine Anordnung mit größeren Elementen erhalten kann, das System also labil ist. Verdrehen wir sie unter Elementenvergrößerung in der einen oder anderen Richtung so, daß die Elemente des dritten R_3^3 in den Kerben des ersten und zweiten R_3^3 liegen, so müssen offenbar die Berührungspunkte der Elemente des zweiten und dritten R_3^3 auf einem größten Kreis liegen, also von den Mittelpunkten der P Abstände von 90 haben. Aus der Fig. S_{14b} ergeben sich dann die Gleichungen:

$$(1) \operatorname{tg} h_1 = \operatorname{tg} s \cos \frac{\pi}{3}$$

$$(2) \cos \frac{s}{2} = \sin 2h_1 \cos \beta_1$$

$$(3) \cos r = \sin s \cos \beta_2$$

$$(4) \beta_1 + \beta_2 = \frac{\pi}{3}$$

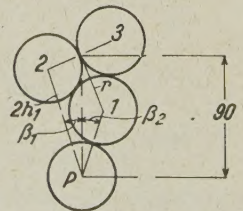


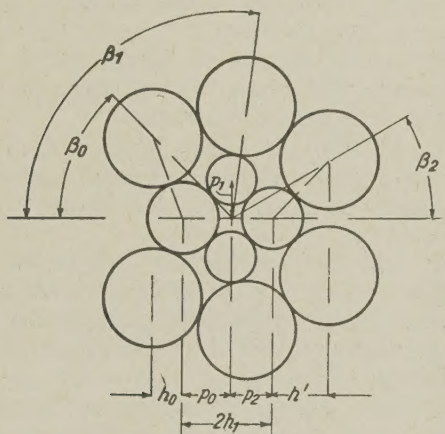
Fig. S_{14b}

aus denen man für das stabile S_{14b} die Werte

$$\begin{aligned} s &= 55,374 & h_1 &= 35,907 \\ \beta_1 &= 21,243 & \beta_2 &= 38,757 \text{ erhält.} \end{aligned}$$

Je nach der Verdrehungsrichtung der beiden Siebenergruppen entstehen 2 Systeme, eines mit Rechts- und eines mit Linksdraht.

Um ein neues S_{14} zu erhalten, gehen wir von der an erster Stelle gegebenen anderen Zusammenfassung der Elemente von P_3R_4P aus, nämlich von RhR_6^23Rh mit gleichen Lücken in R_6^23 und untersuchen die stetige Folge der Systeme mit ungleichen Lücken in R_6^23 . Starr sind von dieser Folge nur die beiden Systeme, bei denen die eine oder die andere Lücke verschwunden ist und das System mit 2 gleichen Lücken, also die Endglieder und das mittlere Glied der Folge. Aus der Fig. S_{14c} erhält man die Gleichungen

Fig. S_{14c}

$$\begin{aligned} (1) \cos s &= \sin p_0 \cos \beta_0 & (6) x_1 &= \frac{p_0 - p_2}{2} \\ (2) \cos s &= \sin p_1 \cos (\beta_1 - \gamma_1) & (7) h_1 &= \frac{p_0 - p_2}{2} \\ (3) \cos s &= \sin p_2 \cos \beta_2 & (8) \cos x_1 \cos k_1 &= \cos p_1 \\ (4) \beta_1 - \beta_0 &= s & (9) \cos h_1 \cos k_1 &= \cos s \\ (5) \beta_1 + \beta_2 &= \pi - s & (10) \cos \gamma_1 &= \frac{\lg x_1}{\lg p_1} \\ & & (11) \sin \gamma_1 &= \frac{\sin k_1}{\sin p_1} \end{aligned}$$

Aus (1), (3), (4), (5) erhält man

$$\frac{\cos s}{\sin p_0} = \cos (s - \beta_1), \quad \frac{\cos s}{\sin p_2} = -\cos (s + \beta_1)$$

$$\cos s \left(\frac{1}{\sin p_0} + \frac{1}{\sin p_2} \right) = 2 \sin s \sin \beta_1$$

$$\cos s \left(\frac{1}{\sin p_0} - \frac{1}{\sin p_2} \right) = 2 \cos s \cos \beta_1,$$

also nach Elimination von β_1

$$I. \left(\frac{1}{\sin p_0} + \frac{1}{\sin p_2} \right)^2 = \left\{ 4 - \left(\frac{1}{\sin p_0} - \frac{1}{\sin p_2} \right)^2 \right\} \lg^2 s.$$

Dieser Gleichung geben wir durch Einführung von x_1 und h_1 noch eine andere Form

$$\begin{aligned} (\sin p_2 + \sin p_0)^2 &= \\ &= \{ 4 \sin^2 p_0 \sin^2 p_2 - (\sin p_2 - \sin p_0)^2 \} \lg^2 s \\ 4 \sin^2 h_1 \cos^2 x_1 &= \\ &= \{ (\cos 2 x_1 - \cos 2 h_1)^2 - 4 \cos^2 h_1 \sin^2 x_1 \} \lg^2 s \\ \sin^2 h_1 \cos^2 x_1 &= \\ &= \{ \cos^4 x_1 - \cos^2 h_1 (\cos^2 x_1 + \sin^2 h_1) \} \lg^2 s. \\ Ia. \frac{\lg^2 h_1}{\lg^2 s} + 1 &= \frac{\cos^2 x_1}{\cos^2 h_1} - \frac{\sin^2 h_1}{\cos^2 x_1}. \end{aligned}$$

Um eine zweite Gleichung mit den gleichen Größen s, h_1, x_1 zu erhalten, benutzt man (2) und (6) bzw. (11) und bildet zwei Ausdrücke für $\sin k_1$.

Der erste ergibt sich aus (2), (10) und (11). In

$$\frac{\cos s}{\sin p_1} = \cos \beta_1 \frac{\lg x_1}{\lg p_1} + \sin \beta_1 \frac{\sin k_1}{\sin p_1}$$

ersetzt man $\cos \beta_1$ und $\sin \beta_1$ aus den beiden Gleichungen vor I in der Form

$$\begin{aligned} \lg s \sin \beta_1 \sin p_0 \sin p_2 &= \sin h_1 \cos x_1 \\ \cos \beta_1 \sin p_0 \sin p_2 &= \frac{1}{\lg s} \cos h_1 \sin x_1 \end{aligned}$$

und erhält

$$\begin{aligned} \cos s \sin p_0 \sin p_2 &= -\cos h_1 \sin x_1 \lg x_1 \cos p_1 + \\ &+ \frac{\sin k_1}{\lg s} \sin h_1 \cos x_1 \end{aligned}$$

$$\sin p_0 \sin p_2 = -\sin^2 x_1 + \frac{\sin k_1}{\sin s} \sin h_1 \cos x_1.$$

Da

$$2 \sin p_0 \sin p_2 + 2 \sin^2 x_1 = 1 - \cos 2 h_1 = 2 \sin^2 h_1$$

wird schließlich

$$II. \frac{\sin k_1}{\sin s} = \frac{\sin h_1}{\cos x_1}.$$

Aus

$$\cos k_1 \cos h_1 = \cos s$$

folgt

$$(1 - \sin^2 k_1) = \cos^2 s (1 + \lg^2 h_1),$$

also

$$III. \frac{\sin^2 k_1}{\sin^2 s} = 1 - \frac{\lg^2 h_1}{\lg^2 s}.$$

II. und III. liefern.

$$IV. 1 - \frac{\lg^2 h_1}{\lg^2 s} = \frac{\sin^2 h_1}{\cos^2 x_1},$$

IV. und Ia. addiert, ergeben

$$V. \frac{\cos^2 x_1}{\cos^2 h_1} = 2,$$

also eine Beziehung mit nur 2 Veränderlichen, von der man deshalb bei der Berechnung ausgehen wird. Eine andere durch V. einfache Berechnung führt als Parameter einen der halben Rh -Winkel durch

$$\frac{\sin k_1}{\sin s} = \sin \lambda$$

ein, man erhält dann aus II., III., IV.

$$\lg h_1 = \sqrt{2} \sin \lambda, \quad \lg s = \sqrt{2} \lg \lambda, \quad \lg x_1 = \sqrt{\frac{-\cos 2 \lambda}{2}}.$$

Ein ersteres starres System, nämlich das labile S_{14a} liefert der Sonderfall $x_1 = 0$, für ihn

ist $p_0 = p_2$, nach V. $h_1 = p_0 = p_2 = \frac{\pi}{4}$, nach IV. $\text{tg } s = \sqrt{2}$, also

$$\cos k_1 = \cos p_1 = \cos \beta_0 = \cos \beta_2 = \sqrt{\frac{2}{3}}, \quad \beta_1 = \gamma_1 = \frac{\pi}{2}.$$

Die Endgleichungen der Folge von RhR_6^3Rh , bei denen eine der beiden Lücken verschwindet, R_6^3 , also in R_6^1 übergeht, stellen offenbar nur ein einziges System (S_{14c}) dar. Lassen wir die rechte Lücke der Figur verschwinden, so ist

$$\beta_2 = \frac{s}{2}, \quad \beta_0 = \pi - \frac{5s}{2}, \quad \cos \beta_0 \cos h_0 = \cos s,$$

$$h_0 + p_0 = \frac{\pi}{2}, \quad r + p_2 = \frac{\pi}{2},$$

also

$$\sin p_0 = -\frac{\cos s}{\cos \frac{5s}{2}} \quad \text{und} \quad \sin p_2 = \frac{\cos s}{\cos \frac{s}{2}}.$$

Da V. eine Beziehung zwischen p_0 und p_2 darstellt, ergeben sich aus ihr und den beiden letzten Gleichungen s , p_0 , p_2 usw.

V. kann die Form

$$\text{tg } \frac{p_0}{2} \text{tg } \frac{p_2}{2} = \frac{\sqrt{2}-1}{\sqrt{2}+1} = 3 - 2\sqrt{2}$$

erhalten. Man bestimmt also für ein willkürliches s aus den obigen 2 Gleichungen p_0 , p_2 und kontrolliert die richtige Wahl von s durch die letzte Gleichung. Man kann aber auch aus V. und den obigen beiden Gleichungen p_0 und p_2 eliminieren und erhält eine (überraschend) einfache Gleichung für s . Dazu bildet man aus V. oder

$$\frac{1 + \cos(p_0 - p_2)}{1 + \cos(p_0 + p_2)} = 2, \quad \cos p_0 \cos p_2 = 3 \sin p_0 \sin p_2 - 1$$

$$8 \sin^2 p_0 \sin^2 p_2 - 6 \sin p_0 \sin p_2 + \sin^2 p_0 + \sin^2 p_2 = 0$$

$$8 \sin p_0 \sin p_2 - 6 + \frac{\sin p_0}{\sin p_2} + \frac{\sin p_2}{\sin p_0} = 0.$$

Ersetzt man darin $\sin p_0$ und $\sin p_2$ aus den obigen Gleichungen, so erhält man

$$8 \cos^2 s + 6 \cos \frac{5s}{2} \cos \frac{s}{2} + 1 + \frac{\cos s + \cos 5s}{2} = 0$$

$$8 \cos^2 s + 3(\cos 2s + \cos 3s) + 1 + \cos 2s \cos 3s = 0$$

oder schließlich, $8 \cos^2 s$ durch $4(1 + \cos 2s)$ ersetzt,

$$(\cos 2s + 3)(\cos 3s + 7) - 16 = 0.$$

Nach Potenzen von $\cos s$ geordnet, würde man erhalten

$$4 \cos^5 s + \cos^3 s + 7 \cos^2 s - 3 \cos s - 1 = 0.$$

Daraus ergibt sich

$$s = 55,165 \quad p_0 = 50,328 \quad p_1 = 36,114$$

$$r = 49,874 \quad p_2 = 40,126$$

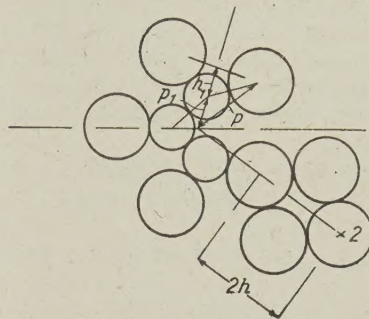
$$x_1 = 5,101 \quad \beta_0 = 42,088$$

$$h_1 = 45,227 \quad \beta_1 = 97,253$$

$$k_1 = 35,802 \quad \beta_2 = 27,582$$

$$h_0 = 39,672 \quad \gamma_1 = 82,973$$

S_{14d}: $PR_6^5R_6^5\bar{R}_3^1$, bei dem das mittlere Element von R_3^1 sich gegen ein Element des zweiten R_6^5 stützt, während die beiden anderen in den Lücken der beiden übrigen Elementenpaare von R_6^5 liegen. Aus der Fig. S_{14d} erhält man



S_{14g} sei $R_7^0 R_7^0$ mit $s = 48,00$. Von gemischten Systemen seien erwähnt $S_{14h} = PR_4^4 - R_4^4 R_4^4 P$ mit $s = 49,94$, $h = 40,06$.

S_{14i} mit $4R_3 = PR_3^3 R_3^3 - R_3^3 R_3^3 P$ mit $s = 51,478$, $h = 32,130$.

Ein gemischtes System mit $4R_3$ mit nur einem Nachbarringpaar mit Elementen auf den gleichen Längenzirkeln, das nicht von den beiden mittleren Ringen gebildet wird, ist, wie man leicht zeigen kann, unmöglich, dagegen sind selbstverständlich solche mit 2 oder 3 Nachbarringen möglich:

$S_{14k} = PR_3^3 - R_3^3 - R_3^3 R_3^3 P$ ergibt $s = 43,222$,

$S_{14l} = PR_3^3 - R_3^3 - R_3^3 - R_3^3 P$ ergibt

$s = 40,000$ und

$S_{14m} = PR_4^4 - R_4^4 - R_4^4 P$ ergibt $s = 45,000$.

Systeme mit 15 Elementen.

Von solchen sind bekannt aus

I. 3) $S_{15a} = R_5^0 R_5^0 R_5^0$ mit $s = 52,49$

I. 10) $S_{15b} = R_3^0 R_6^0 R_6^0$ mit $s = 51,590$,

I. 2) $S_{15c} = (E) R_7^0 R_7^0$ mit $s = 47,982$,

II. 20) $S_{15d} = R_3^0 - R_3^3 - R_3^3 - R_3^3 - R_3^0$
mit $s = 34,88$.

II. 20) $S_{15e} = R_5^0 - R_5^0 - R_5^0$ mit $s = 47,14$.

Von gemischten Systemen mit fünf Dreieringen existieren nur

$GS_{15f} = R_3^0 R_3^3 - R_3^3 - R_3^3 R_3^0$ mit
 $s = 37,773$ und

$GS_{15g} = R_3^0 R_3^3 - R_3^3 - R_3^3 R_3^0$ mit $s = 41,095$,
ersteres mit je 4, letzteres mit je 3 Elementen auf den 3 Längenzirkeln. Systeme mit nur einem einzigen Nachbarringpaar, also mit nur 2 Elementen auf den Längenzirkeln, sind unmöglich, da Elemente von Ringen ineinander dringen würden. Für das gemischte System mit 3 Fünferingen $GS_{15h} = R_5^0 - R_5^5 R_5^0$ erhält man nach II. 23)

$$s = 49,826$$

$$p = 45,779$$

$$r = 44,659$$

$$q = 39,738$$

$S_{15i} = PR_4^4 R_4^4 R_4^4 R_2^0$. Aus den Gleichungen

$$(1) 2h_1 + 2h_2 + \frac{s}{2} = \pi \quad (2) \operatorname{tg} h_1 = \operatorname{tg} s \cos \frac{\pi}{4}$$

$$(3) \operatorname{tg} k_2 = \sin \left(h_2 + \frac{s}{2} \right) \operatorname{tg} \frac{\pi}{4}$$

folgen die Werte

$$s = 51,904$$

$$h_1 = 42,049$$

$$h_2 = 34,975$$

$$k_1 = 33,812$$

$$k_2 = 41,159$$

$S_{15k} = (E) R_6^0 R_6^0 R_2^0$. Von diesem System ist nicht nur (E) frei beweglich, sondern, da nur 4 Elemente von R_6^0 durch R_2^0 abgestützt sind, noch 2 sich gegenüberliegende von R_6^0 . Aus den Gleichungen

$$(1) p + 2h + \frac{s}{2} = \pi \quad (2) \sin \frac{s}{2} = \sin p \sin \frac{\pi}{6}$$

$$(3) \operatorname{tg} k = \sin \left(h + \frac{s}{2} \right) \operatorname{tg} \frac{\pi}{6}$$

folgt

$$s = 52,408$$

$$h = 45,887$$

$$p = 62,022$$

$$k = 28,790$$

$S_{15l} = PR_5^5 R_5^5 Rh$. Nach der Fig. S_{15l} ist

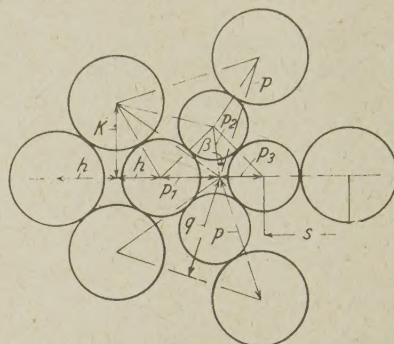


Fig. S_{15l}

$$\operatorname{tg} k = \sin(h + s) \operatorname{tg} \frac{\pi}{5}$$

mit $\cos h \cos k = \cos s$ kombiniert, also

$$(1) \frac{\sin(s-h)}{\sin(s+h)} = \cos^2 s \operatorname{tg}^2 \frac{\pi}{5}$$

Weiter ist

$$(2) p_1 + 2h + s = \pi \quad (4) \operatorname{tg} p \cos \frac{\pi}{5} = \operatorname{tg} q$$

$$(3) q + h + s = \pi \quad (5) p_3 + s = p$$

$$(6) \frac{\cos p_2}{\cos \frac{p_1 - p_3}{2}} = \frac{\cos s}{\cos \frac{p_1 + p_3}{2}}$$

$$(7) \operatorname{tg} \frac{p_1 - p_3}{2} = \operatorname{tg} p_2 \cos \left(\frac{3\pi}{5} - \beta \right)$$

$$(8) \cos s = \cos p \cos p_2 + \sin p \sin p_2 \cos \beta$$

Für ein gegebenes s bestimmt man der Reihe nach aus (1) bis (7) h , p_1 , q , p , p_3 , p_2 , β und kontrolliert die richtige Wahl von s durch (8). Es ergeben sich die Werte:

$$s = 52,582$$

$$q = 86,047$$

$$p_2 = 38,410$$

$$h = 41,371$$

$$p = 86,800$$

$$\beta = 24,628$$

$$p_1 = 44,676$$

$$p_3 = 34,218$$

Systeme mit 16 Elementen.

Von solchen sind bekannt aus:

I. 4) $S_{16a} = R_4^0 R_4^4 R_4^4 R_4^0$ mit $s = 52,252$

I. 14) $S_{16b} = PR_5^5 R_5^5 R_5^0$ mit $s = 51,79$

I. 10) $S_{16c} = (E) R_6^0 R_6^0 R_3^0$ mit $s = 51,59$

I. 2) $S_{16d} = (E) R_7^0 R_7^0 (E)$ mit $s = 47,98$

I. 2) $S_{16e} = R_8^0 R_8^0$ mit $s = 42,62$

II. 20) $S_{16f} = R_4^0 - R_4^0 - R_4^0 - R_4^0$ mit $s = 40,48$.

Ein weiteres System sei $S_{16g} = R_3^1 R_5^5 R_5^5 R_3^1$. Da wegen der Symmetrie des Systems die Berührungspunkte der Elemente des R_5^5 auf einem größten Kreis liegen, ist aus Fig. S_{16g} :

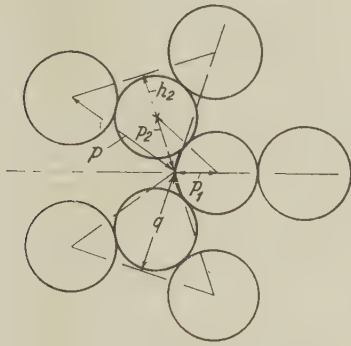


Fig. S16g

$$(1) \sin p = \frac{\cos \frac{s}{2}}{\cos \frac{\pi}{10}}$$

Die anderen Gleichungen sind

$$(2) \operatorname{tg} q = \operatorname{tg} p \cos \frac{\pi}{5} \quad (3) q = p_2 + h_2$$

$$(4) p_2 + 2h_2 + p = \pi$$

$$(5) \cos s = \cos p \cos p_2 + \sin p \sin p_2 \cos \frac{\pi}{5}$$

$$(6) p_1 + s = p$$

$$(7) \cos s = \cos p_1 \cos p_2 - \sin p_1 \sin p_2 \cos \frac{2\pi}{5}$$

Aus (2), (3) folgt $2q = \pi - (p - p_2)$, also aus (4)

$$(8) \operatorname{tg} \frac{p - p_2}{2} \operatorname{tg} p \cos \frac{\pi}{5} = 1.$$

Aus (5) und (8) folgt

$$(9) \cos s = \cos p \frac{\sin \frac{p + p_2}{2}}{\sin \frac{p - p_2}{2}}$$

Aus (1), (8) und (9) folgen die Werte

$$\begin{array}{ll} s = 48,06 & p = 73,80 \\ p_1 = 25,74 & p_2 = 34,30 \\ h_2 = 35,95 & k_2 = 34,35 \end{array}$$

Von gemischten Systemen von 4 Viererringen mit je 2 Elementen auf den Längenkreisen sind 2 möglich. Bei dem ersten ist einer der Nachbarringe ein Außenring, bei dem zweiten wird das Nachbarpaar von den inneren Ringen gebildet. Von gemischten Systemen mit je 3 Elementen auf den Längenkreisen existiert offenbar nur ein System.

Für $S_{16h} = R_4^0 - R_4^4 R_4^4 R_4^0$ gelten die Gleichungen

$$(1) 2p + s + 2h = \pi \quad (2) \sin \frac{s}{2} = \sin p \sin \frac{\pi}{4}$$

$$(3) \operatorname{tg} k = \sin (h + p) \operatorname{tg} \frac{\pi}{4} = \cos \frac{s}{2}$$

und die Werte

$$\begin{array}{lll} s = 49,572 & h = 28,852 & p = 36,361 \\ r = 44,420 & k = 42,236 & \end{array}$$

Für $S_{16i} = R_4^0 R_4^4 - R_4^4 R_4^0$ ist

$$(1) q + r + \frac{s}{2} = \frac{\pi}{2}$$

$$(2) \operatorname{tg} \frac{s}{2} = \sin q \operatorname{tg} \frac{\pi}{4} = \cos \left(r + \frac{s}{2} \right) = \cos s - \sin r \sin \frac{s}{2},$$

also

$$\left(1 - \frac{\cos^2 s}{\cos^2 \frac{s}{2}} \right) \sin^2 \frac{s}{2} = \cos^2 s - 2 \cos s \operatorname{tg} \frac{s}{2} + \operatorname{tg}^2 \frac{s}{2}$$

$$0 = \frac{\cos^2 s}{\cos^2 \frac{s}{2}} - 2 \cos s \operatorname{tg} \frac{s}{2} + \sin^2 \frac{s}{2} \operatorname{tg}^2 \frac{s}{2}$$

$$0 = \cos^2 s - \cos s \sin s + \sin^4 \frac{s}{2}$$

oder

$$\frac{\cos s \cos \left(s + \frac{\pi}{4} \right)}{\sin^4 \frac{s}{2} \cos \frac{\pi}{4}} + 1 = 0$$

mit den Werten

$$s = 46,418 \quad r = 41,40 \quad q = 25,39.$$

Für $S_{16k} = R_4^0 - R_4^4 - R_4^4 R_4^0$ gilt

$$(1) p + q + r + 2s = \pi$$

$$(2) \sin \frac{s}{2} = \sin p \cos \frac{\pi}{4} \quad (3) \operatorname{tg} \frac{s}{2} = \sin q \operatorname{tg} \frac{\pi}{4}$$

mit den Werten

$$\begin{array}{ll} s = 43,324 & p = 31,47 \\ r = 38,47 & q = 23,40 \end{array}$$

$S_{16l} = R_6^0 R_6^8 Rh$. Legt man Längenkreise durch die Diagonalen des Rh , so gelten die Gleichungen (Fig. S16l):

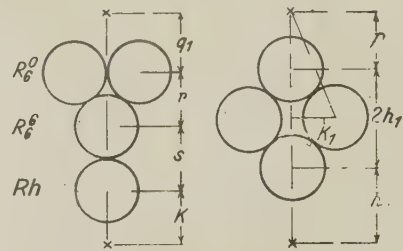


Fig. S16l

$$(1) \sin \frac{s}{2} = \sin p_1 \sin \frac{\pi}{6} \quad (4) p_1 + 2h_1 + h = \pi$$

$$(2) \operatorname{tg} \frac{s}{2} = \sin q_1 \operatorname{tg} \frac{\pi}{6} \quad (5) \operatorname{tg} k_1 = \sin (h_1 + p_1) \operatorname{tg} \frac{\pi}{6}$$

$$(3) q_1 + r + s + k = \pi$$

mit den Werten

$$\begin{array}{ll} s = 49,600 & h = 39,550 \\ r = 44,441 & k = 32,799 \\ p_1 = 57,024 & h_1 = 41,713 \\ q_1 = 53,160 & k_1 = 29,745 \end{array}$$

(Genauerer Wert für s : 49,595.)

Das letzte System S_{16m} habe wie S_{16d} 2 R_7^0 , bei dem nach früher Gesagtem ein bewegliches Element auf jeder Seite möglich war. Die Frage

ist: Haben beide Elemente bereits auf einer Seite Platz? Die günstigste Anordnung besteht offenbar darin, die Elemente in möglichst entfernte Kerben des R_7^0 zu legen (Fig. S16m).

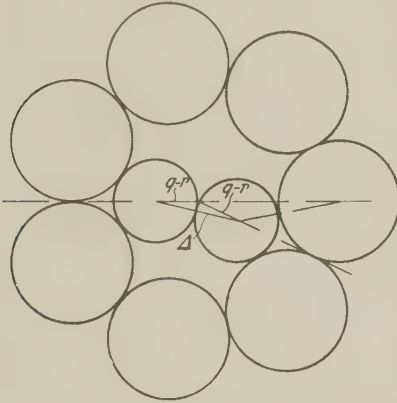


Fig. S16m

Da der Abstand des Mittelpunktes jedes der beiden Elemente vom Pol $q-r$ ist, erhält man für den Abstand Δ der Mittelpunkte voneinander

$$\sin \frac{\Delta}{2} = \sin (q-r) \sin \frac{3\pi}{7} = \sin (q-r) \cos \frac{\pi}{14}.$$

Die Berechnung ergibt Δ ganz in der Nähe von s , so daß die Vermutung naheliegt, daß Δ und s gleich sind.

Um diese Vermutung zu bestätigen, setze man $\Delta = s$, eliminiert aus den Gleichungen

$$(1) \cos r = \frac{\cos s}{\cos \frac{s}{2}} \quad (2) \operatorname{tg} \frac{s}{2} = \sin q \operatorname{tg} \frac{\pi}{7}$$

$$(3) \sin \frac{s}{2} = \sin (q-r) \cos \frac{\pi}{14}$$

und der für $R_7^0 R_7^0$ nach I.2) geltenden

$$(4) \operatorname{tg} \frac{s}{2} = 2 \sin \frac{\pi}{14}$$

s, q, r . Mit der Identität

$$\sin^2 q + \cos^2 r - 2 \sin q \cos r \sin (q-r) = \cos^2 (q-r)$$

erhält man nach Reduktionen aus (1), (2), (3)

$$\frac{1}{\sin^2 \frac{\pi}{7}} - 4 \cos^2 \frac{s}{2} - \frac{2 \cos s}{\operatorname{tg} \frac{\pi}{7} \cos \frac{\pi}{14}} = \frac{-\cos^2 \frac{s}{2}}{\cos^2 \frac{\pi}{14}}$$

oder

$$\left\{ 4 + \frac{2}{\operatorname{tg} \frac{\pi}{7} \cos \frac{\pi}{14}} - \frac{1}{\sin^2 \frac{\pi}{7}} - \frac{1}{\cos^2 \frac{\pi}{14}} \right\} =$$

$$= \left(\frac{1}{\sin^2 \frac{\pi}{7}} + \frac{2}{\operatorname{tg} \frac{\pi}{7} \cos \frac{\pi}{14}} \right) \operatorname{tg}^2 \frac{s}{2}.$$

Hierin

$$\operatorname{tg} \frac{s}{2} = 2 \sin \frac{\pi}{14}$$

gesetzt, gibt

$$\sin^2 \frac{\pi}{7} \left\{ \frac{1}{\sin^2 \frac{\pi}{7}} + \frac{2}{\operatorname{tg} \frac{\pi}{7} \cos \frac{\pi}{14}} \right\} = 4 \cos^2 \frac{\pi}{14} + \frac{2 \cos \frac{\pi}{14}}{\operatorname{tg} \frac{\pi}{7}} - \frac{\cos^2 \frac{\pi}{14}}{\sin^2 \frac{\pi}{7}} - 1$$

$$\frac{\sin \frac{\pi}{7} \cos \frac{\pi}{7}}{\cos \frac{\pi}{14}} = 2 \cos^2 \frac{\pi}{14} - 1 + \frac{\cos \frac{\pi}{14}}{\operatorname{tg} \frac{\pi}{7}} - \frac{\cos^2 \frac{\pi}{14}}{2 \sin^2 \frac{\pi}{7}} = \cos \frac{\pi}{7} + \frac{\cos \frac{\pi}{14}}{\operatorname{tg} \frac{\pi}{7}} - \frac{\cos^2 \frac{\pi}{14}}{2 \sin^2 \frac{\pi}{7}}$$

$$\cos \frac{\pi}{7} \left\{ 1 - \frac{\sin \frac{\pi}{7}}{\cos \frac{\pi}{14}} + \frac{\cos \frac{\pi}{14}}{\sin \frac{\pi}{7}} \right\} = \frac{\cos^2 \frac{\pi}{14}}{2 \sin^2 \frac{\pi}{7}}.$$

Nun ist noch zu beweisen, daß die letzte Gleichung mit der Gleichung für $\cos \frac{\pi}{7}$ übereinstimmt. Aus

$$2 \cos \pi = \left(\cos \frac{\pi}{7} + i \sin \frac{\pi}{7} \right)^7 + \left(\cos \frac{\pi}{7} - i \sin \frac{\pi}{7} \right)^7$$

erhält man

$$64 \cos^7 \frac{\pi}{7} - 112 \cos^5 \frac{\pi}{7} + 56 \cos^3 \frac{\pi}{7} - 7 \cos \frac{\pi}{7} + 1 = 0.$$

Da diese Gleichung mit

$$\left(\cos \frac{\pi}{7} + 1 \right) \left\{ 8 \cos^3 \frac{\pi}{7} - 4 \cos^2 \frac{\pi}{7} - 4 \cos \frac{\pi}{7} + 1 \right\}^2 = 0$$

übereinstimmt, ist der Beweis geliefert, daß

$R_7^0 R_7^0 R_2^0$ ein vollstarrs System mit Elementen gleicher Größe ist.

Systeme mit 17 Elementen.

Abweichend von den bisherigen, sollen die labilen G.- und L.-Systeme am Schluß stehen.

S17a sei $R_3^0 R_6^6 R_6^6 R_2^0$. Da R_2^0 nur 4 Elemente des benachbarten R_6^6 abstützt, zwei also beweglich bleiben, ist das System nur teilstarr, es zeigt aber die günstigste Bedeckung. Aus den Gleichungen

$$(1) q_1 + r + 2h_2 + \frac{s}{2} = \pi.$$

(Fig. S17a).

$$(2) \operatorname{tg} \frac{s}{2} = \sin q_1 \operatorname{tg} \frac{\pi}{3}$$

und

$$(3) \operatorname{tg} k_2 = \sin \left(h_2 + \frac{s}{2} \right) \operatorname{tg} \frac{\pi}{6}$$

ergeben sich die Werte

$$s = 52,008 \quad h_2 = 45,433 \\ r = 46,773 \quad k_2 = 28,697$$

$$q_1 = 16,358 \\ B = 0,8603$$

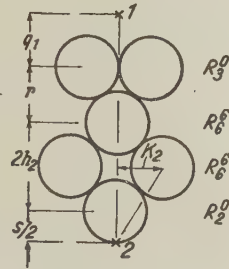


Fig. S17a

Aus I.18) ist $S_{17b} = PR_5^5 R_5^5 R_5^5 P$ mit $s = 51,03$ bekannt,

aus I.15) $S_{17c} = PR_4^4 R_4^4 R_4^4 R_4^0$ mit $s = 50,76$.

S_{17d} sei (E) $R_6^0 R_6^0 R_6^0 Rh$, also S_{16l} mit Hinzufügung eines (E) $s = 49,60$.

$S_{17e} = (E) R_7^0 R_7^0 R_7^0 (E)$ unterscheidet sich von S_{16m} nur durch ein weiteres (E) auf der unbesetzten Seite von R_7^0 . $s = 47,982$.

$S_{17f} = R_7^0 R_7^0 R_3^1$. Ein System, bei dem die an der Lücke liegenden Elemente von R_3^1 die beiden ersten bzw. die beiden letzten von 4 aufeinanderfolgenden Elemente von R_7^0 berühren, das dritte Element von R_3^1 sich gegen das der Vierergruppe von R_7^0 gegenüberliegende Element stützt, ist nicht möglich, da der Abstand der beiden Lückenelemente von R_3^1 sich $< s$ ergeben würde. Dagegen ist das System möglich, bei dem die Elemente von R_3^1 in den Lücken von 6 Elementen von R_7^0 liegen, 6 Elemente also abgestützt sind, und nur das siebente beweglich bleibt. Aus der Fig. S17f erhält man

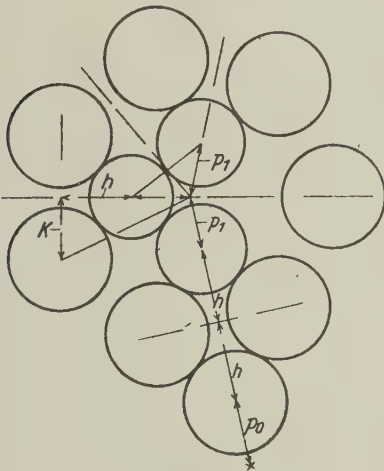


Fig. S17f

$$(1) p_0 + 2h + p_1 = \pi \quad (3) \sin \frac{s}{2} = \sin p_1 \sin \frac{2\pi}{7}$$

$$(2) \sin \frac{s}{2} = \sin p_0 \sin \frac{\pi}{7} \quad (4) \operatorname{tg} k = \sin (h + p_1) \operatorname{tg} \frac{\pi}{7}$$

und die Werte

$$s = 46,960 \quad p_0 = 66,677 \quad h = 41,342 \\ r = 41,916 \quad p_1 = 30,638 \quad k = 24,625$$

$$S_{17g} = R_8^0 R_8^0 (E). \quad s = 42,62.$$

Jetzt folgen die gemischten und Längenkreis-Systeme mit Fünferingen

$$GS_{17h} = PR_5^5 - R_5^5 R_5^5 P \text{ nach II.26) mit } s = 48,03$$

S_{17i} fehlt im Manuskript,

$$LS_{17k} = PR_5^5 - R_5^5 - R_5^5 P \text{ nach II.22) mit } s = 45,00,$$

S_{17l} fehlt im Manuskript.

Von gemischten Systemen mit Viererringen sind rein schematisch möglich:

$$GS_{17m} = PR_4^4 - R_4^4 R_4^4 R_4^0,$$

$$GS_{17n} = PR_4^4 R_4^4 - R_4^4 R_4^0,$$

$$\text{nicht möglich: } PR_4^4 R_4^4 R_4^4 - R_4^0,$$

$$GS_{17o} = PR_4^4 - R_4^4 - R_4^4 R_4^0,$$

$$GS_{17p} = PR_4^4 - R_4^4 R_4^4 - R_4^0,$$

$$GS_{17q} = PR_4^4 R_4^4 - R_4^4 - R_4^0,$$

die Untersuchung zeigt aber, daß das dritte ausscheidet. Für das erste GS_{17m} erhält man einen Längenkreis durch die Elementenmitten des von P aus ersten und zweiten Ringes gelegt.

$$(1) 2s + 2h + p = \pi$$

$$(2) \operatorname{tg} k = \sin (h + p) \operatorname{tg} \frac{\pi}{4} \quad (3) \sin \frac{s}{2} = \sin p \sin \frac{\pi}{4}$$

$$\text{mit } s = 47,090 \quad h = 25,711 \\ p = 34,398 \quad k = 40,918$$

Für das zweite GS_{17n} legt man den Längenkreis durch eine Lückenmitte des ersten Ringes und erhält aus

$$(1) 2h + s + r + q = \pi$$

$$(2) \operatorname{tg} h = \operatorname{tg} s \cos \frac{\pi}{4} \quad (3) \operatorname{tg} \frac{s}{2} = \sin q \operatorname{tg} \frac{\pi}{4},$$

$$s = 44,986 \quad h = 35,252 \\ r = 40,048 \quad k = 29,990 \\ q = 24,461$$

Für das dritte — ausscheidende — System ergeben sich auf einem Längenkreis durch eine Elementenmitte des ersten Ringes

$$(1) 2s + 2h + p = \pi$$

$$(2) \operatorname{tg} k = \sin (h + s) \operatorname{tg} \frac{\pi}{4} \quad (3) \sin \frac{s}{2} = \sin p \sin \frac{\pi}{4}$$

mit den Werten

$$s = 48,490 \quad h = 23,759 \\ r = 43,253 \quad k = 43,604 \\ p = 35,502$$

also h zu klein und k zu groß.

Um das Eindringen der Elemente des ersten und dritten Ringes zu vermeiden, kann man, wie bei einem S_{11} und einem S_{13} geschehen, neben einer Elementenverkleinerung eine Verdrehung der 2 Gruppen vornehmen, so daß ein Element

des dritten Ringes ein Element des zweiten und des ersten berührt. Die Behandlung soll aber unterbleiben.

Für das vierte

$GS_{17o} = PR_4^4 - R_4^4 - R_4^4 R_4^0$ erhält man — Längenkreis durch die Elementenmitten der 3 ersten Ringe — aus

$$(1) 3s + r + q = \pi \quad (2) \operatorname{tg} \frac{s}{2} = \sin q \operatorname{tg} \frac{\pi}{4}$$

$$s = 40,720 \quad r = 36,058 \quad q = 21,783.$$

Für die Aufstellung der Gleichungen für das fünfte System GS_{17p} benutze man außer

$$(1) \sin \frac{s}{2} = \sin p \sin \frac{\pi}{4}$$

ein Dreieck, von dem 2 Seiten auf den Längenkreisen liegen, die durch die Elementenmitten des dritten und vierten bzw. des ersten und zweiten Ringes gehen, nämlich mit den Seiten $s, p + s, \pi - 2s$ und dem s gegenüberliegenden

Winkel $\frac{\pi}{4}$, also

$$(2) \cos s = -\cos(p + s) \cos 2s + \sin(p + s) \sin 2s \cos \frac{\pi}{4}$$

(Fig. GS_{17p}).

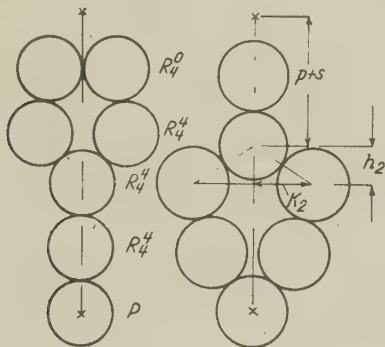


Fig. GS_{17p}

Aus ihnen ergibt sich

$$s = 45,692 \quad p = 33,303.$$

Der Abstand der Elemente des zweiten Ringes $2k_2$ folgt aus

$$\sin k_2 = \sin 2s \sin \frac{\pi}{4},$$

der Mittelpunktabstand eines Elementes des dritten von dem letzten aus

$$\cos h_2 \cos k_2 = \cos s, \\ k_2 = 44,983 \quad h_2 = 9,053,$$

der Abstand $2k_1$ der Mittelpunkte der Elemente des ersten Ringes und dessen Abstand vom Polmittelpunkt aus

$$(1) \sin k_1 = \sin s \sin \frac{\pi}{4} \quad (2) \operatorname{tg} h_1 = \operatorname{tg} s \cos \frac{\pi}{4},$$

$$k_1 = 30,398 \quad h_1 = 35,919.$$

Für das letzte GS_{17q} erhält man — den Längenkreis durch eine Lückenmitte des ersten R_4 gelegt —

$$(1) 2h + 2s + p = \pi$$

$$(2) \sin \frac{s}{2} = \sin p \sin \frac{\pi}{4} \quad (3) \operatorname{tg} h = \operatorname{tg} s \cos \frac{\pi}{4}$$

und die Werte

$$s = 42,126 \quad h = 32,599 \quad p = 30,548$$

$LS_{17r} = PR_4^4 - R_4^4 - R_4^4 - R_4^0$ ergibt $s = 45$.

Die zahlreichen G - und L -Systeme mit Dreieringen sollen nur angedeutet werden. Von ihnen scheiden einige wegen Durchdringung aus, an deren Stelle man aber ebenfalls Systeme durch Verdrehung von Gruppen finden kann. Schematisch sind von gemischten Systemen 2 mit einem Strich, 4 Systeme mit 2 Strichen und 2 Systeme mit 3 Strichen möglich.

Systeme mit 18 Elementen.

Bekannt ist aus I.19)

$$S_{18a} = PR_4^4 R_4^4 R_4^4 R_4^4 P \text{ mit } s = 49,54.$$

Nach III. S_{18m} ergibt sich durch Hinzufügung eines R_2^0 auf der nicht besetzten Seite.

$$S_{18b} = R_2^0 R_7^0 R_7^0 R_2^0 \text{ mit } s = 47,982.$$

Bekannt sind ferner aus I.7)

$$S_{18c} = R_3^0 R_6^6 R_6^6 R_3^0 \text{ mit } s = 47,92 \text{ und}$$

$$S_{18d} \text{ aus I.3) } R_6^0 R_6^6 R_6^0 \text{ mit } s = 46,68.$$

Aus S_{17f} erhält man durch Hinzufügung eines (E) auf der nicht besetzten Seite:

$$S_{18e} = (E) R_7^0 R_7^7 R_3^1 \text{ mit } s = 46,96.$$

S_{18f} sei $Rh R_6^5 R_6^5 Rh$. Aus der Fig. S_{18f} ergeben sich die Gleichungen

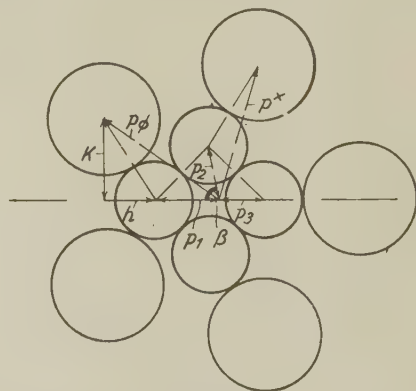


Fig. S_{18f}

$$(1) \sin p_\Phi = \frac{\cos \frac{s}{2}}{\cos \frac{\pi}{10}} \quad (2) \cos s = \cos p_\Phi \cos p_1 + \sin p_\Phi \sin p_1 \cos \frac{\pi}{5}$$

oder zerlegt in

$$(2a) \operatorname{tg} \mu = \operatorname{tg} p_\Phi \cos \frac{\pi}{5} \quad (3) p_3 = p_\Phi - s$$

$$(2b) \cos(\mu - p_1) = \frac{\cos s \cos \mu}{\cos p_\Phi} \quad (4) p_\Phi + 2h + p_1 = \pi$$

$$(5) \cos s = \cos p_1 \cos p_3 + \sin p_1 \sin p_3 \cos \beta$$

oder

$$(5a) \cos p_2 = \cos s \frac{\cos \frac{p_1 - p_3}{2}}{\cos \frac{p_1 + p_3}{2}} \quad (5b) \operatorname{tg} \frac{p_1 - p_3}{2} = \operatorname{tg} p_2 \cos \beta$$

$$(6) \cos s = \cos p_3 \cos p_2 - \sin p_3 \sin p_2 \cos \beta$$

$$(7) \cos s = \cos p_\phi \cos p_2 + \sin p_\phi \sin p_2 \cos \left(\frac{3\pi}{5} - \beta \right) = \cos (p_\phi - p_2) \cos^2 \frac{1}{2} \left(\frac{3\pi}{5} - \beta \right) + \cos (p_\phi + p_2) \sin^2 \frac{1}{2} \left(\frac{3\pi}{5} - \beta \right).$$

Anstatt h über p_1 zu bestimmen, kann man auch

$$\sin k = \sin p_\phi \sin \frac{\pi}{5} = 2 \sin \frac{\pi}{10} \cos \frac{s}{2}$$

oder

$$\operatorname{tg} (h + p_1) = -\operatorname{tg} (h + p_\phi) = \operatorname{tg} p_\phi \cos \frac{\pi}{5}$$

benutzen. Man erhält

$$\begin{array}{ll} s = 46,180 & p_1 = 39,334 \\ p = 75,290 & p_3 = 29,110 \\ \beta = 82,228 & p_2 = 33,484 \end{array}$$

Bevor wir das System $R_7^0 R_7^7 Rh$ untersuchen, soll noch die Frage geklärt werden, ob in $S_{17t} = R_7^0 R_7^7 R_3^1$ noch ein weiteres Element mit oder ohne Spielraum auf der R_3^1 -Seite Platz hat. Dazu bestimmt man die Größe eines Elementes, das ohne Spielraum Platz haben würde. p^x , der Polabstand des Mittelpunktes eines Elementes von R_7^7 , ergibt sich aus

$$\cos s = \cos p_1 \cos p^x + \sin p_1 \sin p^x \cos \frac{\pi}{7}$$

zu $p = 73,673$. Ist x der Polabstand des Mittelpunktes eines Elementes von der Größe s' , das gerade Platz hat, also die beiden Lückenelemente von R_3^1 und ein Element von R_7^7 berührt, so muß sein

$$(1) x + \frac{s + s'}{2} = p^x$$

und

$$(2) \cos \frac{s + s'}{2} = \cos p_1 \cos x + \sin p_1 \sin x \cos \frac{3\pi}{7}$$

und

$$\frac{s + s'}{2} = 39,281,$$

also hat ein Element mit nur $s' = 32,362$ Platz.

Für $S_{18g} = R_7^0 R_7^7 Rh$ folgen aus Fig. S_{18g} die Gleichungen

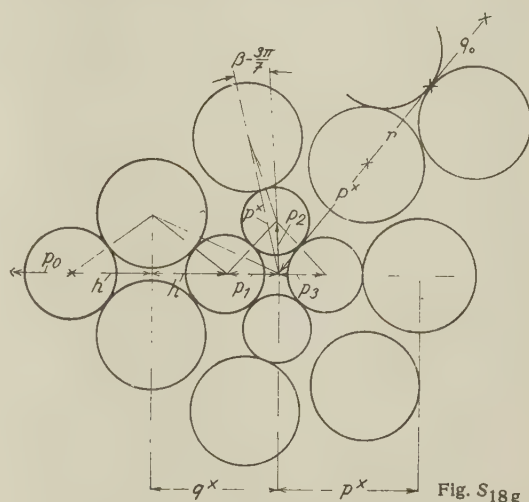
$$(1) \sin \frac{s}{2} = \sin p_0 \sin \frac{\pi}{7} \quad (6) q^x + h + p_0 = \pi$$

$$(2) \operatorname{tg} \frac{s}{2} = \sin q_0 \operatorname{tg} \frac{\pi}{7} \quad (7) p_1 = q^x - h$$

$$(3) q_0 + r + p^x = \pi \quad (8) \cos s \cos \frac{p_1 - p_3}{2} = \cos p_2 \cos \frac{p_1 + p_3}{2}$$

$$(4) \operatorname{tg} q^x = \operatorname{tg} p^x \cos \frac{\pi}{7} \quad (9) \operatorname{tg} \frac{p_1 - p_3}{2} = \operatorname{tg} p_2 \cos \beta$$

$$(5) p_3 = p^x - s \quad (10) \cos s = \cos p^x \cos p_2 + \sin p^x \sin p_2 \cos \left(\beta - \frac{3\pi}{7} \right)$$



Im Anschluß an die vorliegende Abhandlung plante Rudolf Straubel eine Mitteilung, welche sich mit der Untersuchung der geometrisch nicht mehr genau möglichen Anordnungen befaßte. Die Frage bezog sich also auf die Anzahl der „Elemente“, welche sich bei Duldung kleiner Abweichungen der Elementargrößen an die Zentralkugel mehr anlagern läßt, als geometrisch genau möglich ist; hierbei war vielleicht an Größenabweichungen von ein oder nur einigen Prozenten gedacht. — Eine weitere Mitteilung sollte sich mit den Anordnungen bei Anlagerung von Kugeln verschiedener Größe befassen. In diesem Fall sind die vom Mittelpunkt der Zentralkugel an die angelagerten Kugeln gelegten Kegel hinsichtlich ihrer Schnittlinien mit der Zentralkugel zwar noch Kreise, die sich jedoch, im Gegensatz zu angelagerten Kugeln gleicher Größe, überschneiden; damit wird die Behandlung wesentlich schwieriger, immerhin war geplant, die Lösung bis zu einer Anlagerung von 6 oder 8 Kugeln zu suchen.

Diese Pläne hat Rudolf Straubel nicht mehr zur Vollendung gebracht. Am 2. Dezember 1943 nahm ihm der Tod die Feder aus der Hand. Seit mehr als zwanzig Jahren kehrte Straubel immer wieder zu den Problemen der Kugelpackungen zurück und schuf mit der ihm eigenen Klarheit, Gründlichkeit und Genialität die

Grundlagen auf diesem äußerst schwierigen und bisher kaum begangenen Gebiet.

Als Nachfolger von Abbe an der Universität Jena und bei den Carl-Zeiss-Werken waren es große, ja man darf sagen, zuweilen gigantische Schöpfungen, welche ihm zu großem Teil Anregung und Verwirklichung verdanken, so die thüringischen Talsperren und die Verwertung der Sonnenstrahlung mit Hilfe der von ihm hierfür konstruierten Spiegelsysteme. Der Schreiber dieser Zeilen erinnert sich gelegentlich seines letzten Besuches bei Straubel, wie ihm dieser ein von ihm erschmolzenes Stück Thordioxyd zeigte und wie er der Freude Ausdruck gab, daß er sich jetzt nach seiner Emeritierung ungestört mit den Problemen der Kugelpackungen würde befassen können. Die im vorigen Jahr erfolgte Herausgabe eines Sonderheftes über pulverdisperse Systeme, welche zwar nicht die einzige, wohl aber eine wichtige Anwendungsmöglichkeit der Straubelschen Ergebnisse darstellen, veranlaßten ihn, die ersten Teile dieser Arbeiten zusammenzufassen und bekanntzugeben. Andere Anwendungsmöglichkeiten ergeben sich auf den Gebieten der Aggregationen. Nun hat das Hinscheiden Rudolf Straubels den Abschluß dieser Arbeiten zunichte gemacht.

G. F. Hüttig.

Aus dem Institut für Zelluloseforschung Glanzstoff-AKU-HKI, Utrecht (Holland).

Beiträge zur Theorie der Viskosität der Lösungen makromolekularer Substanzen.*)

III. Einige allgemeine Betrachtungen über die Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität von Lösungen makromolekularer Substanzen.

Von J. J. Hermans (Utrecht, Holland). (Eingegangen am 10. August 1943)

In der ersten Arbeit dieser Serie wurde ein Bild der konzentrierten Lösungen makromolekularer Substanzen entwickelt, wobei besonderes Gewicht auf die Existenz dauernd wechselnder Haftpunkte gelegt wurde. Dieses Bild schließt sich den Anschauungen anderer Autoren¹⁾ an, nach denen die konzentrierte Lösung netzartige Struktur aufweist und sich gleichsam als ein Filz oder Schwamm verhält. Die mittlere Lebens-

dauer der Haftpunkte hängt in erster Linie von ihrem Energieinhalt ab, der ihrerseits mit der Natur der betrachteten Assoziation, mit der Art des Lösungsmittels usw. zusammenhängt. Es ist weiter anzunehmen, daß die Haftpunkte zu Kristallisationszentren auswachsen können. Die Lebensdauer dieser Kristallisationszentren steigt naturgemäß mit der Anzahl der untereinander verknüpften Kettenglieder an. Aus denselben Gründen haben die mehrfachen Haftpunkte (Haftpunkte an denen mehrere Moleküle beteiligt sind) eine um so größere Lebensdauer, je größer die Anzahl der an ihnen beteiligten Moleküle ist.

*) Mitteilung Nr. 3—5 aus dem Institut für Zelluloseforschung Glanzstoff-AKU-HKI.

¹⁾ Siehe z. B. K. H. Meyer und A. v. d. Wyk *Kolloid-Z.* **101**, 53 (1942); J. Duclaux, *Rigidité, thixotropie, coacervation* (Paris 1934).

Wenn man nun versuchen will, derartige Betrachtungen in quantitativer Hinsicht zu ergänzen, so sollte man etwa folgendermaßen vorgehen. Vor allem läßt sich auf theoretischen Gründen angeben, wie der Vernetzungsgrad in einem Filz der obenbeschriebenen Art von der Konzentration abhängt. Fragt man nämlich nach der Wahrscheinlichkeit einer bestimmten Moleküllänge zwischen zwei aufeinanderfolgenden Haftpunkten, so läßt sich dieses Problem im Prinzip offenbar genau so behandeln wie das Problem der freien Weglänge in einem Gase. Ist σ die Länge des Moleküls, längs der Kette gemessen, so ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß im Intervall $d\sigma$ ein Haftpunkt gefunden wird, gleich $a d\sigma$, wo a eine Konstante ist, die offenbar proportional der Konzentration ansteigt. Die Größe a ist im allgemeinen von der Temperatur, dem Lösungsmittel usw. abhängig. Die Wahrscheinlichkeit, daß in diesem Intervall kein Haftpunkt gefunden wird, ist $1 - a d\sigma$. Daraus läßt sich schließen, daß die Wahrscheinlichkeit einer Länge σ zwischen zwei aufeinanderfolgenden Haftpunkten die Form

$$f(\sigma) d\sigma = K e^{-a\sigma} d\sigma$$

hat. Denn es ist die Wahrscheinlichkeit einer Länge $\sigma + d\sigma$ das Produkt der beiden Wahrscheinlichkeiten, daß kein Haftpunkt längs σ und keiner in $d\sigma$ gefunden wird, d. h.

$$f(\sigma + d\sigma) = (1 - a d\sigma) f(\sigma), \text{ oder } f'(\sigma) = -a f(\sigma).$$

Die Integrationskonstante K ist offenbar gleich a , denn

$$\int_0^{\infty} d\sigma f(\sigma) = 1.$$

Für die mittlere Länge $\bar{\sigma}$ zwischen zwei aufeinanderfolgenden Haftpunkten findet man

$$\bar{\sigma} = 1/a.$$

Diese mittlere Länge ist also umgekehrt proportional der Konzentration c . Mit anderen Worten, die Anzahl der Haftpunkte pro Molekül ist proportional c . Weil aber die Anzahl Moleküle pro Volumeinheit ebenfalls proportional c ansteigt, wird die gesamte Anzahl G_2 der Haftpunkte in der Volumeinheit proportional c^2 . Wir fügen den Index (2) hinzu, um anzudeuten, daß diese Haftpunkte durch Zusammenwirkung zweier Moleküle entstehen.

Wir wollen nun den weiteren Betrachtungen das Bild des statistisch geknäuelten Moleküls zugrundelegen. Es läßt sich dann die Größenordnung des Elastizitätsmoduls, den das Netz diesen Haftpunkten verdankt, leicht angeben. Und zwar wird nach der Kuhnschen Theorie²⁾ dieser Elastizitätsmodul größenordnungsmäßig gleich

²⁾ W. Kuhn, Kolloid-Z. 68, 2 (1934); 76, 258 (1936).

kTG_2 . Dies entspricht völlig den Formeln der vorangehenden Arbeit, wobei nur die Anzahl G der Moleküle in der Volumeinheit durch die Anzahl G_2 der Haftpunkte pro Volumeinheit zu ersetzen ist³⁾. Es wird nämlich den statistischen Betrachtungen jetzt nicht das ganze freie Molekül, sondern der Abschnitt zwischen zwei aufeinanderfolgenden Haftpunkten zugrunde gelegt.

Dieser Elastizitätsmodul kTG_2 ist also ebenfalls proportional c^2 . Die Haftpunkte äußern sich aber nur dann in einer wirklichen Festigkeit, wenn ihre Lebensdauer praktisch unendlich groß ist. Im allgemeinen rufen sie nur einen Viskositätsbeitrag von der Größenordnung

$$kTG_2\theta_2$$

hervor, wo θ_2 die entsprechende Relaxationszeit ist (z. B. die mittlere Lebensdauer eines Haftpunktes). Hier tritt die große Bedeutung der mehrfachen Haftpunkte besonders deutlich hervor. Je höher die Konzentration, um so häufiger werden diese mehrfachen Haftpunkte. Die Anzahl G_m solcher Haftpunkte pro Volumeinheit, und deshalb auch der ihnen entsprechende Elastizitätsmodul ist proportional c^m , wenn m die Anzahl der Moleküle ist, die an einem Haftpunkt beteiligt sind. Diese Anzahl ist um so kleiner, je größer m . Aus energetischen Gründen steigt aber die mittlere Lebensdauer θ_m sehr schnell mit m . Im großen und ganzen dürfte nämlich diese Lebensdauer etwa proportional $\exp(U_m/kT)$ sein, wo U_m die Energie des m -fachen Haftpunktes ist⁴⁾. Dieser schnelle Anstieg von θ_m mit m bedingt den schnellen Anstieg der Viskosität mit c .

Die Relaxationszeit θ ist in einigen Fällen einer direkten Messung zugänglich⁵⁾, und die Größe von U läßt sich dann aus der Temperaturabhängigkeit von θ abschätzen. Wir führen einige Zahlen an, die nach Duclaux⁶⁾ für eine Zellulose-nitratlösung in Nitrobenzol gelten:

Temperatur (°C)	30	45	50
θ (Sek.)	6500	310	70

Setzt man θ proportional $\exp(U/kT)$, so findet man für U den Wert $2,5 \cdot 10^{-12}$ erg. Dieser Wert liegt in der Größenordnung der van der Waalsschen Wechselwirkungsenergie, wie sie

³⁾ F. H. Müller, Kolloid-Z. 95, 144 (1941).

⁴⁾ Nicht nur U_m steigt mit m , sondern auch die „a priori-Verweilzeit“, d. h. die reziproke Frequenz, die für die betreffende Entassoziationsmaßgebend ist. Diese Frequenz ist um so kleiner, je mehr Kettenmitglieder bei dem Zerreißen des Haftpunktes losgelöst werden müssen. Für die Temperaturabhängigkeit von θ_m , die wir weiter unten betrachten, ist aber in erster Linie U_m maßgebend.

⁵⁾ J. Duclaux und F. Hirata, J. Chim. physique 28, 537 (1931).

⁶⁾ J. Duclaux, Viscosité (Paris 1934), 38.

sich aus der Verdampfungswärme abschätzen läßt (z. B. für Wasser $1,2 \cdot 10^{-12}$ erg/Molekül).

Kennt man neben der Relaxationszeit auch die Viskosität, so läßt sich die Größenordnung des Elastizitätsmoduls berechnen. Für eine 6proz. Lösung von Zellulosenitrat in Nitrobenzol, deren Viskosität den Wert $1,3 \cdot 10^5$ Poisen hat, finden Duclaux und Hirata⁷⁾ $\theta \cong 170$ Sek. Der Elastizitätsmodul wäre demnach etwa 750 c.g.s. Setzt man ihn gleich kTG , wo G die Anzahl der Haftpunkte pro Kubikzentimeter ist, so wird $G \sim 2 \cdot 10^{16}$. Nehmen wir einmal an, daß das Molekulargewicht dieses Zellulosenitrats etwa 5000 war, was größenordnungsmäßig zutreffen dürfte, so gab es etwa 10^{-5} Gramm-molekül oder $6 \cdot 10^{18}$ Moleküle pro Kubikzentimeter. Es gibt auf 300 Moleküle also nur einen Haftpunkt, dessen Lebensdauer wirklich von der Größenordnung 170 Sek. ist. Bei der hier betrachteten Konzentration sind die Raumerfüllungsverhältnisse derart, daß die Anzahl der Berührungstellen pro Volumeinheit schon von der gleichen Größenordnung wie die Anzahl der Moleküle pro Volumeinheit ist. Es zeigt sich also, daß nur ein sehr geringer Bruchteil dieser Berührungstellen Haftpunkte mit großer Lebensdauer darstellen. Dies steht im Einklang mit den oben entwickelten Ansichten, nach denen die Haftpunkte mit großer Lebensdauer den Charakter von Kristallisationszentren bzw. -keimen haben. Die Anzahl solcher Kristallisationszentren ist gering, ihre Lebensdauer aber groß.

In diesem Zusammenhang sind einige Untersuchungen von Kargin und Stepanova⁸⁾ von besonderem Interesse. Diese Autoren fügen zu der Lösung von Zelluloseazetat in organischen Lösungsmitteln eine geringe Menge Wasser. Und zwar genügt diese Menge nicht zu einer sichtbaren schnellen Koagulation. Nichtdestoweniger sinkt der osmotische Druck praktisch sofort auf einen bedeutend niedrigeren Wert, um alsdann konstant zu bleiben. Die Viskosität aber steigt erst im Verlaufe mehrerer Tage merklich an und kann dabei Werte erreichen, die das zehnfache der ursprünglichen Viskosität betragen. Wir glauben hier eine besonders deutliche Illustration der langsamen Keimbildung vor uns zu haben. Die genannten Autoren sind derselben Ansicht und weisen darauf hin, daß die Viskositätszunahme bedeutend beschleunigt wird, wenn man der Lösung eine geringe Menge eines gealterten Gels zufügt.

Auch die Festigkeit, die man in einigen Fällen bei verdünnten Lösungen beobachtet, scheint uns

mit diesen Betrachtungen im Einklang zu stehen. Eine wirkliche, wenn auch geringe Festigkeit liegt z. B. bei Gelatine schon unterhalb 0,4 Proz. vor. Nach Michaud⁹⁾ steigt der ihr entsprechende Schubmodul nicht proportional c^2 an, wie man es aus der Annahme einfacher Haftpunkte erwarten sollte, sondern etwa proportional c^3 bis c^4 . In dem von uns entwickelten Bilde würde dies bedeuten, daß in dem diesem Schubmodul entsprechenden Zusammenhaltsmechanismus mehr als zwei Moleküle untereinander zusammenwirken. Geht man aber andererseits zu bedeutend höheren Konzentrationen über, wo die Gelatine als festes Gel vorliegt, so wird nach Leick¹⁰⁾ der Elastizitätsmodul proportional c^2 . Auch die Elastizitätsmodule der Gelatiningele, die von Ouweltjes¹¹⁾ in seiner Dissertation erwähnt werden, lassen sich innerhalb der Meßgenauigkeit durch einen Ansatz der Form Ac^2 wiedergeben. Nach Merckel¹²⁾ gilt diese Beziehung aber nur angenähert, und es läßt sich zur Zeit nicht beurteilen, ob auf dieses Gesetz großes Gewicht zu legen ist, weil ja das Konzentrationsgebiet, das untersucht wurde (10 bis 30 Gewichtsprozent), ziemlich klein ist. Überhaupt scheint uns eine Konzentration von 10 bis 30 Proz. schon so hoch zu sein, daß sie nur unter dem größtmöglichen Vorbehalt in die obigen Betrachtungen hinein-zubeziehen wäre.

Wir sind uns völlig bewußt, daß die Erscheinungen durch die obigen Ausführungen nicht einmal annähernd erschöpft sind. Die Viskosität konzentrierter Lösungen ist eine dermaßen komplizierte Größe, daß eine einfache schematische Rechnung nicht mit einem Male alles wesentliche erfassen kann. Die rein hydrodynamische Wechselwirkung der Teilchen, sowie noch manche andere Faktoren dürften gewiß nicht ohne weiteres vernachlässigt werden. Wir haben aber abseits der Betrachtungen sehr einseitig und extremistisch gestaltet, um ihren wesentlichen Inhalt nicht zu verdunkeln. Auch diese Ausführungen selbst sind noch sehr unvollständig. Es sei der weiteren Entwicklung vorbehalten, nicht nur die Bedeutung, sondern auch die Gültigkeitsschranken dieser Betrachtungen aufzudecken.

Zum Schluß sei nur noch hingewiesen auf die Bedeutung, die die vorliegenden Gedanken für das Verständnis der Strukturviskosität haben können. Darüber können wir kurz sein, weil ähnliche Betrachtungen bereits früher entwickelt

⁷⁾ Siehe Fußnote 5.

⁸⁾ V. A. Kargin und A. A. Stepanova, Acta Physicochim. URSS. 6, 183 (1937).

⁹⁾ F. Michaud, Ann. de Physique 19, 63 (1923).

¹⁰⁾ A. Leick, Ann. Physik (4) 14, 139 (1904).

¹¹⁾ J. L. Ouweltjes, Diss. (Amsterdam 1942), 20.

¹²⁾ J. H. C. Merckel, Kolloid-Z. 78, 47 (1937).

wurden. Schon Kuhn¹³⁾ zeigte, wie man das Zerreißen der in der Lösung vorliegenden Struktur für das Auftreten einer Strukturviskosität verantwortlich machen kann. Die Betrachtungen Goodeves¹⁴⁾ schließen sich diesen Rechnungen völlig an. Sie führen zu dem Ergebnis, daß die Viskosität für große Werte der Scherkraft umgekehrt proportional dem Geschwindigkeitsgefälle verläuft, eine Beziehung, die in manchen Fällen gut erfüllt zu sein scheint. Solange man nicht über genauere Angaben bezüglich der in der Lösung bestehenden Strukturen verfügt, dürfte es kaum einen Sinn haben, die Formel über die allgemeine Kuhnsche bzw. Goodevesche Aussage hinaus zu ergänzen. Vielleicht dürfte es aber möglich sein, die Betrachtungen dieser Arbeit so zu vervollständigen, daß durch sie auch

¹³⁾ W. Kuhn, Z. physik. Chem., Abt. A **161**, 1 (1932).

¹⁴⁾ C. F. Goodeve und G. W. Whitfield, Trans. Faraday Soc. **34**, 511 (1938); C. F. Goodeve, ebenda **35**, 342 (1939).

die Molekulartheorie der Strukturviskosität gefördert werden könnte.

Zusammenfassung.

Es wird versucht, zu einigen quantitativen Ansätzen bezüglich des Vernetzungsgrades in Lösungen makromolekularer Stoffe und den dadurch bedingten Erscheinungen zu gelangen. Die Knotenpunkte des von der gelösten Substanz gebildeten Netzes haben eine größere oder geringere mittlere Lebensdauer, je nachdem die Anzahl der Kettenglieder, die sich an dem Knotenpunkt beteiligen, größer oder kleiner sind. Unter diesen Haftpunkten gibt es solche, die durch Zusammenwirkung mehrerer Moleküle zustandekommen. Ihre Anzahl ist stark konzentrationsabhängig und ihre Lebensdauer ist groß. Sie dürften in erheblichem Maße für den schnellen Anstieg der Viskosität mit der Konzentration verantwortlich sein. Diese Ansichten werden auf verschiedene Beispiele angewandt.

Aus dem Laboratorium für Elektrizität der Universität Jassy, Rumänien.

Zur Theorie der elektrischen und magnetischen Doppelbrechung und des Dichroismus der kristallinen Suspensionen und der kolloiden Lösungen.*)

Von Stefan Procopiu (Jassy, Rumänien).

(Eingegangen am 7. August 1943)

1. Experimentelle Tatsachen.

Die kolloiden Eisenhydroxydlösungen nehmen unter der Wirkung des magnetischen Feldes die Eigenschaften eines doppelbrechenden Kristalls an, dessen Achse in die Richtung der Kraftlinien orientiert ist. Diese Erscheinung wurde im Jahre 1902 von Majorana¹⁾ beobachtet und trägt den Namen Majorana-Effekt. Die Flüssigkeiten, die in Suspension feine kristalline Teilchen enthalten, bekommen im magnetischen und elektrischen Felde die Eigenschaften eines Kristalls, dessen optische Achse mit der Richtung der Kraftlinien zusammenfällt (Meslin 1903, Cotton und Mouton 1907, Chaudier 1908)²⁾. Außer Hydroxyl-Eisenlösungen wurden auch andere Kolloide, die im magnetischen und elektrischen Felde doppelbrechend werden, gefunden. Das Vanadinpentoxyd-Sol, beobachtet

von Diesselhorst und Freundlich³⁾, ist seitdem viel untersucht worden. Goldsol und andere Metallkolloide untersuchte Bergholm und Björnsthål⁴⁾, kolloides Quecksilber und andere metallische Suspensionen im elektrischen und magnetischen Felde beobachtete Procopiu⁵⁾.

Das Auftreten der magnetischen und elektrischen Doppelbrechung ist fast immer von Dichroismus begleitet, d. h. von einer stärkeren Absorption der Schwingungen entweder in der Richtung der Kraftlinien (positiver Dichroismus), oder in der zu dieser senkrechten Richtung (negativer Dichroismus). Infolge der ungleichen Absorption der Schwingungen im Falle eines auf 45° zu den Kraftlinien polarisierten Lichtstrahls tritt eine Drehung der Polarisationssebene ein, die unabhängig von der Richtung des Feldes ist (Majorana).

Das Vorzeichen der elektrischen und magnetischen Doppelbrechung in Suspensionen von

*) Deutsch bearbeitet von F. Horst Müller (Leipzig).

¹⁾ Q. Majorana, Rendiconti Acc. Lincei (1902, 1903); siehe W. Schütz, Magneto-optik (Leipzig 1936); Handb. exper. Phys. **16**, Majorana-Effekt 273.

²⁾ G. Meslin, J. de Phys. **7**, 856 (1908); **9**, 393 (1910); A. Cotton und H. Mouton, Ann. Chim. et Physique **11**, 145, 289 (1907); J. Chaudier, Ann. Chim. et Phys. **15**, 67 (1908); J. de Phys. **8**, 422 (1909).

³⁾ H. Diesselhorst und H. Freundlich, Physik. Z. **16**, 419 (1915); **17**, 117 (1916).

⁴⁾ C. Bergholm und Y. Björnsthål, Physik. Z. **21**, 137 (1920); Y. Björnsthål, Philos. Mag. **42**, 352 (1921); vgl. dazu G. Szivessy im Handbuch der Physik **21**, 805, 825 (1929).

⁵⁾ St. Procopiu, C. R. Acad. Sci. Paris **174**, 1170 (1922).

kleinsten einachsigen kristallinen Teilchen kann vorausbestimmt werden; die einachsigen Kristalle, die dem Maxwell'schen Gesetz über die Beziehung zwischen Brechungsindex und der Dielektrizitätskonstante ($\epsilon = n^2$) oder der magnetischen Suszeptibilität gehorchen, zeigen eine positive Doppelbrechung; die kristallinen Teilchen, die dem Maxwell'schen Gesetz nicht gehorchen, geben Suspensionen mit negativer Doppelbrechung, alles unter der Bedingung, daß der Brechungsindex n der Flüssigkeit und der mittlere optische Index der kristallinen Teilchen etwa gleiche Werte besitzen. So zeigen die kleinen Partikel von Kalkspat, Quarz, Eisenpat, Turmalin, für die die Maxwell'sche Regel gilt, im elektrischen Felde und die von Kalkspat im magnetischen Felde in Flüssigkeiten vom gleichen (mittleren) Brechungsindex eine positive Doppelbrechung. Zirkon im elektrischen Felde, Quarz und Eisenspat im magnetischen Felde, die der Maxwell'schen Regel nicht gehorchen, geben Suspensionen mit negativer Doppelbrechung (Procopiu, 1921)⁶).

Bei einer Suspension ändert sich die Größe der Doppelbrechung, und das Vorzeichen der elektrischen und magnetischen Doppelbrechung kehrt sich um, wenn die Flüssigkeit einen größeren oder kleineren optischen Index n als den mittleren Brechungsindex der kristallinen Teilchen besitzt. Bei kolloiden Lösungen kehrt sich das Vorzeichen der Doppelbrechung um 1. durch die Vergrößerung des magnetischen Feldes (beobachtet von Majorana bei Eisenhydroxyd-Solen), 2. durch die Erhöhung der Temperatur (beobachtet von Cotton und Mouton bei Eisenkolloid, sowie von Gans und Isnardi), 3. durch die Entstehung und Vergrößerung der Teilchen (beobachtet von Cotton und Mouton bei Niederschlagsbildung von CaCO_3 aus verdünnten Lösungen von $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ und Na_2CO_3) und 4. durch die Alterung der Kolloide [wie bei Eisenkolloiden (Heller)]⁷).

Um diese Umkehrung der Doppelbrechung vom positiven Vorzeichen zum negativen zu erklären, wurde angenommen, daß in der Lösung zwei Arten von Partikeln seien: die eine Art paramagnetisch, die andere diamagnetisch (Havelock), oder die eine Art von positiver, die andere von negativer Doppelbrechung (Cotton und Mouton), oder daß die Teilchen verschiedene Formen besitzen, wobei die eine Art (Stäbchen) po-

sitive Doppelbrechung zeigt, die andere Art (Scheiben) negative Doppelbrechung gibt (Zocher)⁸).

Wir erklären alle Umkehrungen der Doppelbrechung durch die Annahme einer einzigen Art von Teilchen; alle Teilchen besitzen dieselben optischen, elektrischen und magnetischen Konstanten, aber sie sind von verschiedener Größe: die kleinen Teilchen tragen mit ihrer eigenen Doppelbrechung bei, und die großen Teilchen dagegen noch mit der Doppelbrechung, verursacht durch die eingetretene Differenz zwischen den optischen Indizes der Teilchen und der Lösung und durch die Absorption des Lichtes infolge von Reflexion.

Außer der oben beschriebenen Doppelbrechung der Suspensionen mit anisotropen durchsichtigen Teilchen wurde die elektrische Doppelbrechung auch bei den opaken metallischen Suspensionen, bei denen die eigene Doppelbrechung der Teilchen nicht auftreten kann, beobachtet; unter diesen Suspensionen zeigen besonders die Quecksilbersuspensionen in Wasser, Petroleum usw. eine starke negative Doppelbrechung im elektrischen Felde, ebenso wie die metallischen Suspensionen (Mg, Sb, Al, Cu, Fe, W, Cd, Bi). Im magnetischen Felde ergeben nur die Eisen- und Nickelsuspensionen eine negative Doppelbrechung; die Suspensionen anderer Metalle zeigen eine schwach negative Doppelbrechung nur dann, wenn das metallische Pulver Spuren von Eisen enthält, die die Ausrichtung der Teilchen im magnetischen Felde erleichtern (Procopiu, 1922)⁹).

Eine verwandte Reihe von Erscheinungen sind die elektrische Doppelbrechung des Ammoniumchlorhydrat-Rauches (Salmiak-Nebel) und der Bienenwachsrauch¹⁰), sowie die magnetische Doppelbrechung der Eisenrauche eines elektrischen Eisenbogens¹¹).

Die Theorie der elektrischen und magnetischen Doppelbrechung der anisotropen Kolloide und Suspensionen sollte folgende Erscheinungen erklären: die Beziehung des Vorzeichens der Suspensionsdoppelbrechung zur Anisotropie oder zu den kristallographischen Eigenschaften der Teilchen; die Variation der Größe und des Vorzeichens der Doppelbrechung bzw. ihres Brechungsindex; die Beziehung zwischen Dichrois-

⁸) H. Zocher, Z. physik. Chem. **98**, 313 (1921); H. Freundlich, Kapillarchemie, 4. Auflage; **2**, 51 (Leipzig 1932).

⁹) St. Procopiu, C. R. Acad. Sci. Paris **174**, 1170 (1922); Y. Björnsthåhl, Philos. Mag. **2**, 701 (1926).

⁶) St. Procopiu, C. R. Acad. Sci. Paris **172**, 1172 (1921); **173**, 353 (1921). Sur la biréfringence électrique et magnétique des suspensions. Ann. Physique (**10**) **1**, 213 (1924). — Siehe auch C. E. Marshall, Trans. Faraday Soc. **26**, 173 (1930).

⁷) Nach W. Schütz, Magneto-optik 317; R. Gans und H. Isnardi, Ann. Physique **52**, 179 (1917).

¹⁰) E. Bloch, C. R. Acad. Sci. Paris **146**, 970 (1908); P. Zeeman und C. Hoogenboom, Physik. Z. **13**, 917 (1912); St. Procopiu, C. R. Acad. Sci. Paris **170**, 1445 (1920); **171**, 1055 (1920).

¹¹) Elihu Thomson, Wh. Gray und Speakman, Tieri, Nature **107**, 521, 619, 778, 810 (1921).

mus und Doppelbrechung, deren Variationen simultan stattfinden.

Kürzlich wurden verschiedene Theorien für die Strömungs-Doppelbrechung von Sadron (1937), Peterlin und Stuart (1939), Snellman und Björnsthål (1941)¹² gegeben, die man auch für die elektrische und magnetische Doppelbrechung anwenden kann. Diesen Theorien, insbesondere der von Stuart und Peterlin, gelingt es, die positive Doppelbrechung der Kolloide zu erklären, sie können aber nicht die Umkehrungen des Vorzeichens und die Beziehungen zwischen Doppelbrechung und Dichroismus voraussagen.

Es ist der Zweck dieser Arbeit, eine elementare Theorie aufzustellen, die alle Fälle der Doppelbrechung erklären kann unter der Bedingung, daß die Suspensionen aus durchsichtigen, anisotropen Teilchen bestehen und der optische Brechungsindex der Flüssigkeit variiert wird. Die Theorie, die ich in dieser Arbeit entwickle, beginnt mit der elektrostatischen Berechnung der Dielektrizitätskonstante in zwei Hauptrichtungen; sie kommt anschließend auf die Betrachtung der Korrespondenz zwischen der Dielektrizitätskonstante und den Brechungsindizes der anisotropen Teilchen nach dem Maxwell'schen Gesetz zu sprechen; und schließlich wird die Absorption des Lichtes durch Reflexion mittels der Fresnel'schen Reflexionskoeffizienten eingeführt. So gelingt auch die Erklärung der Umkehrung der Doppelbrechung und des Vorzeichens des Dichroismus bei diesen Suspensionen. Dieselbe Theorie kann darüber hinaus die bei kolloiden Lösungen auftretenden Erscheinungen erklären; dabei können sich in diesem Falle die Phänomene vereinfachen, weil Kolloide ja aus Teilchen, die kleiner als $0,5\mu$ sind, bestehen, bei denen der Einfluß des optischen Index der Flüssigkeit nicht immer eintritt, während die Suspensionen grobe Dispersionen mit Teilchen größer als 1μ ¹³ darstellen.

2. Die durch die Ordnung der Teilchen in der Flüssigkeit verursachte Doppelbrechung.

Betrachten wir eine kristalline Suspension oder eine kolloide Lösung im elektrischen oder magnetischen Felde! Die anisotropen Teilchen orientieren sich; im starken Felde ist die Orien-

tierung vollständig, die Teilchen bilden Kettenformen oder „Stäbchen“, infolgedessen erreicht die Doppelbrechung ihren größten Wert (Sättigung). Die optische Achse des doppelbrechend gewordenen Mediums liegt infolge der Symmetrie in Richtung der Kraftlinien des Feldes. Die anisotropen Teilchen orientieren sich im elektrischen Felde mit der Linie der größten Dielektrizitätskonstante in die Richtung des Feldes. Nehmen wir an, daß die Maxwell'sche Korrespondenzregel zwischen der Dielektrizitätskonstante ϵ und dem Brechungsindex n ($\epsilon = n^2$) auf die Kristallteilchen anwendbar ist, dann entspricht der größten Dielektrizitätskonstante parallel zum Felde der größte optische Index parallel zum Felde; diese Anordnung bestimmt immer eine positive Doppelbrechung der Suspensionen oder Kolloide im Felde. Die Berechnung muß zu demselben Ergebnis führen. Wenn aber das Teilchen der Maxwell'schen Regel nicht gehorcht, dann wird die durch Orientierung hervorgerufene Doppelbrechung negativ.

Um den Dichroismus zu erklären, berücksichtigen wir, daß die Intensität der polarisierten Lichtschwingungen, die die anisotropen stäbchenförmig orientierten Teilchen durchdringen, durch die Reflexion vermindert wird; diese durch Reflexion verursachte Verminderung ist von der Richtung der Polarisationsebene zu den Kristallteilchen bzw. von deren Indizes n_1 und n_2 abhängig und wird durch die Fresnel'schen Reflexionskoeffizienten bestimmt.

Nehmen wir an, daß dieselben Fresnel'schen Koeffizienten für die Doppelbrechung eine Rolle spielen und die Beziehung zwischen der Dielektrizitätskonstante ϵ und dem Brechungsindex n verändern und daß die Richtung des größten Absorptionskoeffizienten mit derjenigen der größten Indizes n_1 oder n_2 der Teilchen zusammenfällt, dann bekommen wir eine Relation für die Doppelbrechung, die das umgekehrte Vorzeichen zu der oben erwähnten Doppelbrechung gibt. Die Absorption durch die Fresnel'schen Reflexionskoeffizienten stellt den Zusammenhang der Doppelbrechung mit dem Dichroismus her.

Für die Berechnung der Doppelbrechung verwenden wir ähnliche elektrostatische Betrachtungen wie L. Rayleigh für ein flüssiges Medium mit parallelen, zylindrischen Hindernissen und O. Wiener¹⁴ für ein aus festen Lamellen oder Stäbchen bestehendes System, imbibiert in ein flüssiges Medium, dessen Dielektrizitäts-

¹² Ch. Sadron, J. Physique, Radium 8, 481 (1937); A. Peterlin und H. A. Stuart, Z. Physik 112, 129 (1939); Doppelbrechung, insbesondere künstliche Doppelbrechung, Hand- und Jahrbuch der chem. Physik 8 I.-B., 38 (1943); O. Snellman und Y. Björnsthål, Kolloid-Beih. 52, 403 (1941).

¹³ Wo. Ostwald, in: Kolloidchemisches Taschenbuch (Leipzig 1935), 11.

¹⁴ L. Rayleigh, Philos. Mag. 34, 481 (1892); O. Wiener, Physik. Z. 5, 32 (1904); Leipziger Ber. 62, 256 (1910); nach K. Lichtenecker, Physik. Z. 27, 145 (1926); siehe auch H. Freundlich, Kapillarchemie, Bd. 2, 4. Auflage (Leipzig 1932), 47 und 666.

konstante von der der Lamellen oder Stäbchen abweicht.

Die Flüssigkeit mit der Dielektrizitätskonstante ϵ enthält anisotrope, im Felde vollständig orientierte stäbchenförmige prismatische Teilchen, deren Dielektrizitätskonstanten ϵ_1 in die Richtung des Feldes und ϵ_2 senkrecht dazu seien; ϵ_1 sei größer als ϵ_2 . Die Suspension oder die kolloide Lösung besitzt dann eine Dielektrizitätskonstante K_e in der Richtung des Feldes und K_0 in senkrechter Richtung, die man beide berechnen kann.

Betrachten wir als Basis eines festen Prismas ein Viereck, dessen Seite 1 ist, und nehmen wir an, daß diese Basis parallel zur Platte eines Kondensators liegt. Dieses Prisma ist also in der Flüssigkeit orientiert und von anderen aus Flüssigkeit bestehenden Prismen begrenzt. Die Anordnung des Mediums ist aus der Fig. 1 er-

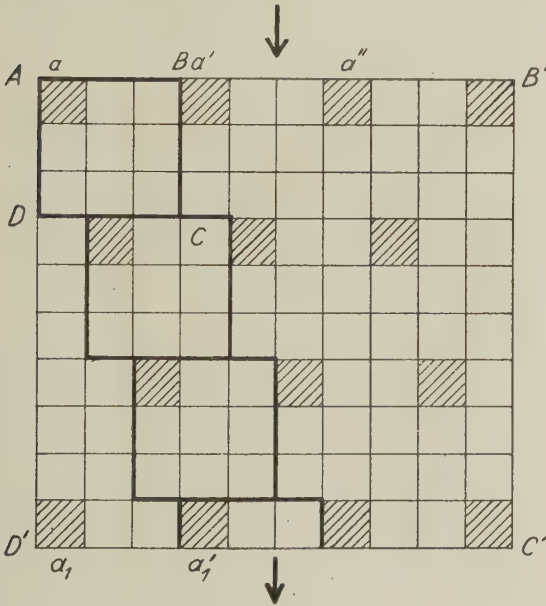


Fig. 1

sichtlich. Die Fläche $AB'C'D'$ stellt den Querschnitt des unter Wirkung des Feldes befindlichen Raumes zwischen den Elektroden dar. Die gestrichelten Vierecke a, a', a'' seien die zum Querschnitt senkrecht orientierten kristallinen Stäbchen. Die nicht gestrichelten Vierecke sind dann also die „flüssigen“ Stäbchen. In der Figur kommen nach einem festen Stäbchen a zwei flüssige Stäbchen in horizontaler Richtung und zwei in vertikaler. Eine Zelle $ABCD$ besteht also aus 9 Stäbchen, unter denen sich ein festes befindet. Und allgemein gilt, daß, wenn auf der horizontalen und vertikalen Linie je p -Stäbchen sich befinden, eine Zelle $ABCD$ p^2 Stäbchen besitzt, unter denen eins fest, kristallin und p^2-1 flüssig sind. Also wird die Konzen-

tration c der kristallinen Teilchen in die Suspension in die Zelle $ABCD$ und infolgedessen auch in $AB'C'D'$ gegeben durch:

$$c = \frac{1}{p^2}. \quad (1)$$

Ein Lichtstrahl, der die Suspension senkrecht zur Feldrichtung durchdringt, trifft die festen Stäbchen a, a_1 (Fig. 1) in dem Abstände von p^2 flüssigen Stäbchen. Im Quadrat $ABCD$ (Fig. 2) sind ϵ_1 und ϵ_2 die Dielektrizitätskonstanten der kristallinen Teilchen, ϵ diejenige der Flüssigkeit, K_0 die Dielektrizitätskonstante der Suspension senkrecht zum Felde, K_e in der Richtung der Achse, die parallel zu dem Felde liegt.

Berechnen wir die Dielektrizitätskonstante K_e der Suspension in der Richtung des Feldes! Die Basis jedes prismatischen Stäbchens ist ein Viereck mit der Seite 1. Es muß die Kapazität des aus kristallinen Teilchen gebildeten Prismas mit der Konstante ϵ_1 in der Richtung des Feldes plus der Kapazität der flüssigen Prismen mit der Konstante ϵ , die zusammen das Quadrat $ABCD$ bilden, gleich der Kapazität des ganzen Prismas $ABCD$ mit der Konstante K_e sein.

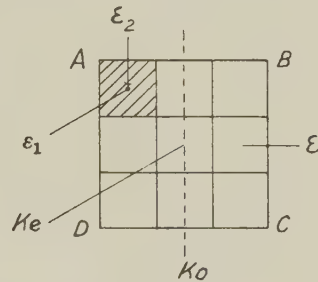


Fig. 2

Die Basis der Zelle mit kristalliner Substanz hat die Fläche 1 (Zellen $a, a', a'', a_1, \dots$); die Größe der Basis von p^2-1 Flüssigkeitszellen ist p^2-1 ; die gesamte Oberfläche des Quadrats $ABCD$ ist p^2 . Infolgedessen wird die Gleichung, die K_e gibt, folgende:

$$p^2 K_e = \epsilon_1 + (p^2 - 1) \epsilon. \quad (2)$$

Berechnen wir jetzt den Wert der Dielektrizitätskonstante K_0 in der Richtung senkrecht zu den Kraftlinien des Feldes und ziehen die Länge desjenigen Kondensators in Luft in Betracht, der dieselbe Dielektrizitätskonstante hat, und verwenden wir diese Operation für jeden der folgenden Kondensatoren, 1. für die ersten Reihen aus flüssigen und festen Prismen, 2. für die folgenden Reihen nur aus flüssiger Substanz und 3. für den gesamten Kondensator. Wir berücksichtigen, daß die Dicke des Kondensators für die ganze Länge AD in der senkrechten Richtung (Fig. 2) p ist, $p-1$ für den Teil, in dem nur flüssige Prismen und 1 für den Teil, in dem auch ein kristallines Prisma

enthalten ist. Das ganze Quadrat hat in der Richtung AD die Dielektrizitätskonstante K_0 . ε ist die Dielektrizitätskonstante der flüssigen Schichten von der Dicke $p-1$. Die Dielektrizitätskonstante der aus einem festen Prisma und aus $p-1$ flüssigen Prismen bestehenden Schicht sei mit ε_x bezeichnet. Ihr Wert läßt sich aus der Konstante ε_2 des festen Anteils und ε der Flüssigkeit berechnen. Man bekommt so die Gleichung für das K_0 der Suspension:

$$\frac{p}{K_0} = \frac{p-1}{\varepsilon} + \frac{1}{\varepsilon_x} \quad (3)$$

mit

$$\varepsilon_x = \frac{(p-1)\varepsilon + \varepsilon_2}{p} \quad (4)$$

Hieraus folgt für die Differenz $K_e - K_0$:

$$K_e - K_0 = \frac{1}{(p^2 - p + 1)\varepsilon + (p-1)\varepsilon_2} \cdot \left[\varepsilon(\varepsilon_1 - \varepsilon_2) + \frac{p-1}{p^2} (\varepsilon - \varepsilon_1)(\varepsilon - \varepsilon_2) \right] \quad (5)$$

Verwendet man, statt Gleichung (3), eine Mischungsgleichung aus der Stäbchentheorie von O. Wiener, so erhält man ein analoges Resultat.

Für die Berechnung der Doppelbrechung der Suspension wurden folgende Substitutionen eingeführt (die Maxwell'schen Gleichungen):

$$K_e = N_e^2, K_0 = N_0^2, \varepsilon = n^2, \varepsilon_1 = n_1^2, \varepsilon_2 = n_2^2. \quad (6)$$

N_e und N_0 sind die Brechungsindizes der Suspension, n der der Flüssigkeit und n_1 und n_2 die Brechungsindizes der kristallinen Teilchen, falls die Teilchen für das Licht vollkommen durchsichtig sind. Man bekommt so statt (5), folgende Gleichung (7):

$$N_e^2 - N_0^2 = \frac{1}{(p^2 - p + 1)n^2 + (p-1)n_2^2} \cdot \left[n^2(n_1^2 - n_2^2) + \frac{p-1}{p^2} (n^2 - n_1^2)(n^2 - n_2^2) \right] \quad (7)$$

Sie liefert, dividiert durch $N_e + N_0 = 2n$,

$$N_e - N_0 = B = \frac{1}{2n} \cdot \frac{1}{(p^2 - p + 1)n^2 + (p-1)n_2^2} \cdot \left[n^2(n_1^2 - n_2^2) + \frac{p-1}{p^2} (n^2 - n_1^2)(n^2 - n_2^2) \right]. \quad (8)$$

Die Differenz $N_e - N_0$ der Brechungsindizes der Suspension stellt die Doppelbrechung B der Suspension dar; für $N_e - N_0 > 0$ ist die Doppelbrechung positiv. $n_1 - n_2$ ist die Doppelbrechung der kristallinen Teilchen, die Konzentration c wird durch $1/p^2 = c$ gegeben. Gleichung (8) gilt unter der Voraussetzung, daß die Absorption des Mediums nicht berücksichtigt werden muß. Die Doppelbrechung der Suspension $N_e - N_0$ bei vollkommener Orientierung der Teilchen nach Formel (8) enthält zwei Summanden, der erste, proportional zu $n_1^2 - n_2^2$, ist von der Eigendoppelbrechung der Teilchen abhängig, der zweite, proportional zu $(n - n_1)(n - n_2)$, ist

durch die Orientierung der Teilchen mit den Indizes n_1 und n_2 in einer Flüssigkeit vom anderen Index n verursacht, und stellt eine Formdoppelbrechung dar, weil er einen Wert auch dann hat, wenn $n_1 = n_2$ ist, oder wenn die Teilchen optisch isotrop sind. Die Formdoppelbrechung wurde schon von L. Rayleigh, O. Wiener, berücksichtigt; ihr Vorzeichen ist nicht immer positiv. Der zweite Summand ist Null, wenn $n = n_1$ bzw. n_2 , nimmt negative Werte an, falls n zwischen n_1 und n_2 liegt, und hat einen positiven Wert, wenn der Brechungsindex n der Flüssigkeit größere oder kleinere Werte als n_1 und n_2 der kristallinen Teilchen besitzt. Fast stets aber kann der zweite Summand im Vergleich zu dem ersten — dem der Eigendoppelbrechung der Teilchen — vernachlässigt werden.

Um die Relation (8) zu vereinfachen, setzen wir in den Summengliedern $n = n_1 = n_2$ und berücksichtigen noch die Relation (1). Wir erhalten damit für die Doppelbrechung der Suspension im Felde bei Sättigung:

$$N_e - N_0 = \frac{1}{p^2} (n_1 - n_2) + \frac{2}{n p^2} (n - n_1)(n - n_2) \quad (9)$$

$$= c(n_1 - n_2) + \frac{2}{n} \cdot c^{3/2} (n - n_1)(n - n_2).$$

Für große Verdünnungen (etwa $c < 0,01$) ist die von der Anisotropie der Teilchen verursachte Doppelbrechung etwa 20mal größer als die Formdoppelbrechung; infolgedessen kann letztere vernachlässigt werden. Dann bekommt man folgende Gleichung:

$$(N_e - N_0)_{\text{Eigendoppelbr.}} = c(n_1 - n_2). \quad (10)$$

Die Gleichung (10) entspricht den Versuchen über die gesättigte Doppelbrechung der Borsäuresuspensionen im Felde für eine Flüssigkeit, deren Brechungsindex n von n_1 und n_2 der Borsäureteilchen nicht stark abweicht (Chaudier)¹⁵. Sie entspricht auch den bei der Strömungsdoppelbrechung an V_2O_5 -Sol erzielten Beobachtungen (Freundlich¹⁶, Stapelfeldt und Zocher).

3. Bemerkung I. Verhältnis der Eigendoppelbrechung zur Formdoppelbrechung.

Aus den Gleichungen (9) und (10) bekommt man folgendes Verhältnis

$$\frac{\text{Eigendoppelbrechung}}{\text{Formdoppelbrechung}} = \frac{n(n_1 - n_2)}{2\sqrt{c}(n - n_1)(n - n_2)}. \quad (11)$$

Im Falle einer Suspension von Kalkspat in Petroleum hat man $n_1 = 1,658$, $n_2 = 1,486$, $n_1 - n_2 = 0,17$, $n = 1,44$ zu setzen, und das

¹⁵ J. Chaudier, C. R. Acad. Sci. Paris **149**, 202 (1909).

¹⁶ H. Freundlich, Kapillarchemie, Bd. 2 (Leipzig 1932), 42.

Verhältnis (11) wird $12/\sqrt{c}$. Für $c = 0,01$ berechnet man 120 für das Verhältnis (11), die Formdoppelbrechung ist also im Vergleich mit der Eigendoppelbrechung vernachlässigbar. Die Versuche zeigen andererseits, daß im elektrischen Felde die Suspension Kalkspat—Schwefelkohlenstoff ($n = 1,64$) eine Doppelbrechung $\beta = + 7^\circ$, und die Suspension Kalkspat—Petroleum ($n = 1,44$) eine solche $\beta = - 0,6^\circ$ zeigt. Ein weiteres Phänomen muß deshalb eine Rolle spielen: die Absorptionsdoppelbrechung^{16a)}.

4. Bemerkung II. Vergleich mit der Theorie von Peterlin und Stuart.

Peterlin und Stuart¹⁷⁾ haben durch Betrachtungen über die elektrostatische Polarisierung eines Rotationsellipsoids im Felde eine Formel für die elektrische und magnetische Doppelbrechung einer Suspension mit anisotropen Teilchen mit den optischen Brechungsindizes n_1 und n_2 in einer Flüssigkeit vom optischen Index n angegeben. Im Falle vollkommener Orientierung kann man den Orientierungsfaktor in der Theorie von Peterlin und Stuart gleich 1 setzen, und dann wird die Doppelbrechung Δn (aus der Gleichung 9 und 10a von Peterlin und Stuart, Seite 135) durch den optischen Anisotropiefaktor:

$$\Delta n = \frac{2\pi}{n} c \cdot \frac{4\pi(n_1^2 - n_2^2) - \frac{(n_1^2 - n^2)(n_2^2 - n^2)}{n^2}(L_1 - L_2)}{\left(4\pi + \frac{n_1^2 - n^2}{n^2}L_1\right)\left(4\pi + \frac{n_2^2 - n^2}{n^2}L_2\right)} \quad (12)$$

gegeben.

Wenn die zugeordneten Teilchen langgestreckte Stäbchen bilden, kann man $L_1 = 0$ und $L_2 = 2\pi$ nehmen; und wenn man wieder wie oben in die Summen noch $n = n_1 = n_2$ einträgt, bekommt man für die Peterlin-Stuartsche Doppelbrechung (12) den folgenden Ausdruck:

$$\Delta n = c(n_1 - n_2) + \frac{c}{n}(n - n_1)(n - n_2). \quad (13)$$

Nun kann man diesen aus der Formel von Peterlin und Stuart abgeleiteten Ausdruck (13) mit der von mir für die Doppelbrechung B erhaltenen Formel (9) vergleichen. Man sieht, daß für die Eigendoppelbrechung (erstes Glied) die zwei Theorien (Stuart—Peterlin und Procopiu) miteinander verträglich sind, beide Theorien ergeben: $c(n_1 - n_2)$; aber für die Formdoppelbrechung (zweites Glied) besteht ein

^{16a)} Es ist $\Delta n = \frac{\lambda}{l} \cdot \frac{1}{\pi} \cdot \beta$ (l = Schichtdicke),

so daß bei Vergleichen statt Δn auch der Winkel β angegeben werden kann.

¹⁷⁾ A. Peterlin und H. A. Stuart, Z. Physik. 112, 129 (1939).

Unterschied: während die erste Theorie eine lineare Abhängigkeit der Doppelbrechung Δn von der Konzentration fordert, ergibt die zweite eine Proportionalität der Doppelbrechung mit der $3/2$ ten Potenz der Konzentration. Die experimentellen Untersuchungen können nicht entscheiden, welche von beiden Formeln zutrifft, und zwar aus folgenden Gründen: der zweite Summand ist im allgemeinen vernachlässigbar; und im Falle, daß der Brechungsindex n der Flüssigkeit stark von n_1 und n_2 der Teilchen abweicht, kommt noch eine dritte Doppelbrechung hinzu, die von negativem Vorzeichen und durch Reflexion verursacht ist. Diese negative Doppelbrechung kann die zwei ersten Doppelbrechungsglieder verdecken. Wir werden später die negative, durch Reflexion verursachte Doppelbrechung berechnen.

5. Das Vorzeichen der Eigendoppelbrechung der Suspensionen.

Die Doppelbrechung der Suspension hängt von dem Vorzeichen des Faktors $(n_1^2 - n_2^2)$ ab. Dieser Faktor entspricht der Differenz $(\epsilon_1 - \epsilon_2)$ der Dielektrizitätskonstanten der Teilchen, die immer positiv ist, weil die Teilchen sich immer mit der größten Dielektrizitätskonstante ϵ_1 in die Richtung des Feldes einstellen; man hat also stets $\epsilon_1 > \epsilon_2$. Wenn die kristallinen Teilchen dem Maxwell'schen Gesetz gehorchen, die Dielektrizitätskonstanten ϵ_1 und ϵ_2 und die entsprechenden Indizes n_1 und n_2 sich in senkrechter Richtung zueinander befinden und wenn $n_1 > n_2$ ist, dann gilt:

$$n_1^2 - n_2^2 > 0, \quad (14a)$$

unabhängig vom Vorzeichen der kristallographischen Doppelbrechung der anisotropen Teilchen; die Formel (8) und (9) ergibt eine positive Doppelbrechung der Suspension im Felde. Wenn die anisotropen Teilchen der Maxwell'schen Korrespondenz-Regel nicht gehorchen, die Dielektrizitätskonstanten und die entsprechenden Indizes dieselbe Richtung haben, so daß dem Falle $\epsilon_1 - \epsilon_2 > 0$

$$n_1^2 - n_2^2 < 0, \quad (14b)$$

entspricht, dann geben die Gleichungen (8) und (9) für $N_e - N_0$ die Doppelbrechung der Suspension, ein negatives Vorzeichen, unabhängig von dem optischen Sinn des Kristalls.

Die Experimente bestätigen diese Deutung unter der Bedingung, daß der optische Index n der Flüssigkeit von den Indizes n_1 und n_2 der Teilchen nicht zu stark abweicht.

Die Suspensions-Doppelbrechung rührt von der Doppelbrechung der kristallographischen Teilchen her mit dem Vorzeichen, das wir bekommen, wenn die optische Achse der Teilchen

auf die konventionelle Achse der Suspension bezogen wird. Nehmen wir ein Beispiel: der Kalkspat, ein negativ doppelbrechender Kristall, gehorcht der Maxwell'schen Regel und gibt in Schwefelkohlenstoff eine Suspension, die eine positive elektrische Doppelbrechung zeigt. Eisenspat (Siderose), ein negativ doppelbrechender Kristall, der im magnetischen Felde der Maxwell'schen Regel nicht gehorcht, gibt mit Schwefelkohlenstoff eine Suspension, die eine negative magnetische Doppelbrechung zeigt. Bei Kalkspat sind das Ellipsoid der optischen Indizes und dasjenige der Dielektrizitätskonstanten senkrecht zueinander gestellt (Fig. 3, wo OO' = Achse der Suspension, CC' = Achse des Kristalls); der Kristall gehorcht der Maxwell'schen Regel. Bei Eisenspat fällt das Ellipsoid der optischen Indizes mit dem Ellipsoid der magnetischen Suszeptibilitäten zusammen (Fig. 4); infolgedessen gehorcht der Kristall der Maxwell'schen Korrespondenzregel nicht¹⁸⁾.

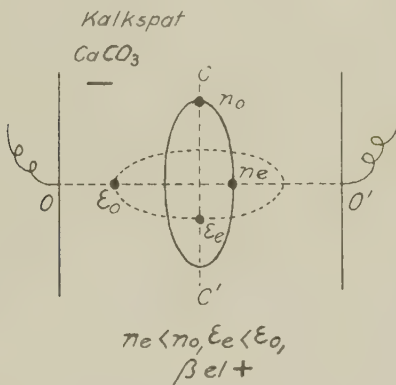


Fig. 3

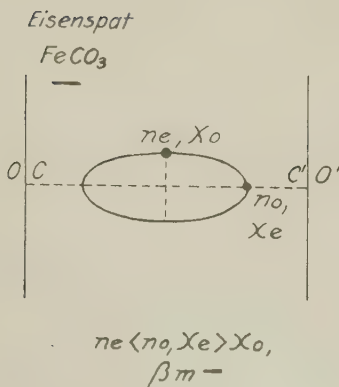


Fig. 4

Deshalb gibt im ersten Falle der Kalkspat im elektrischen und magnetischen Felde und der Eisenspat im elektrischen Felde eine positiv doppelbrechende Suspension. Dagegen bildet der Eisenspat im zweiten Falle im magnetischen Felde eine negativ doppelbrechende Suspension¹⁹⁾. In allen Fällen soll der optische Index n der Flüssigkeit sehr nahe bei den Werten von n_1 und n_2 des Kristalls liegen. Die experimentellen Untersuchungen haben gezeigt, daß bei größeren Abweichungen von n von n_1 und n_2 die Suspensionen, die an sich eine positive Doppelbrechung zeigen, nun eine negative Doppelbrechung bekommen und umgekehrt.

Die Umkehrung des Sinnes der Doppelbrechung kann das zweite Glied der Gleichung (8) nicht erklären, weil dieses Formdoppelbrechungsglied immer positiv wird, wenn sich n von n_1 und n_2 stark unterscheidet. Um die Umkehrung des Sinnes der Doppelbrechung bei Veränderung des n der Flüssigkeit zu erklären, müssen wir die Absorption der Lichtschwingung in den anisotropen Teilchen berücksichtigen. Diese Absorption tritt offenbar bei Dichroismus auf; so betrachten wir zuerst den Dichroismus.

6. Der elektrische und magnetische Dichroismus.

Dichroismus ist eine von der Substanz verursachte Lichtabsorption, die mit dem Azimut der Polarisationssebene des einfallenden Lichtes variiert. Für eine unter 45° zu den Kraftlinien des Feldes einfallende polarisierte Welle wirkt sich der Dichroismus so aus, daß nach Durchtritt durch die Substanz eine Drehung der Polarisationssebene stattgefunden hat. Eine derartige einfallende Lichtwelle kann nämlich durch zwei gleiche Komponenten ersetzt werden: h in Richtung der Kraftlinien und v in senkrechter Richtung. Wenn die Welle die aktive Suspension durchdringt, erleiden die beiden Komponenten eine ungleichmäßige Absorption, und beim Austritt aus der Suspension geben sie nicht mehr eine geradlinige Schwingung unter 45° , sondern eine anders orientierte. Wenn die mit den Kraftlinien parallele Komponente eine stärkere Absorption erleidet ($v^2 > h^2$), dann ist der Dichroismus positiv, und die austretende Welle nähert sich der zum Felde senkrechten Richtung wie in der Fig. 5. Der Dichroismus ist negativ, wenn $v^2 < h^2$ gilt.

¹⁸⁾ St. Procopiu, Ann. Physique (10), 1, 213 (1924); siehe für die kristallographischen Daten: E. Schrödinger, Dielektrizität (1914) in: Graetz'sches Handbuch der Elektrizität und des Magnetismus, Bd. 1, 195 u. w. Man beachte, daß der elektrische Vektor senkrecht zur Polarisationssebene schwingt.

¹⁹⁾ C. E. Marshall, Trans. Faraday Soc. 26, 173 (1930), der diese meine Regel auf die Kalkspat-, Quarz- usw. Suspensionen im elektrischen Felde geprüft hat, fand im zweiaxigen Baryt einen typischen Kristall, der der Maxwell'schen Regel nicht gehorcht. Die Baryt-Suspensionen zeigen im elektrischen Felde eine negative Doppelbrechung.

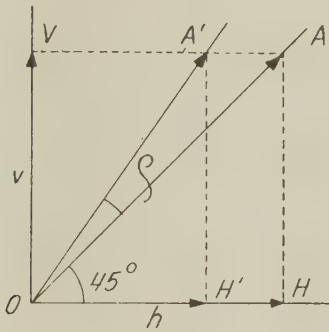


Fig. 5

Zwischen den Intensitäten v^2 und h^2 und der Drehung ρ der Polarisationssebene, die die Größe des Dichroismus darstellt, besteht die Relation:

$$\frac{v}{h} = \operatorname{tg}^2 (45^\circ + \rho),$$

woraus

$$\frac{v^2 - h^2}{v^2 + h^2} = \sin 2\rho \quad (15)$$

folgt.

Die experimentellen Untersuchungen²⁰ haben gezeigt, daß der elektrische und magnetische Dichroismus der kristallinen Suspensionen und der Kolloide von der elektrischen und magnetischen Doppelbrechung abhängt. Es gilt: 1. Wenn die Flüssigkeit und die anisotropen Teilchen in Suspension annähernd gleiche optische Brechungsindizes besitzen, so ist der Dichroismus gleich Null, die Doppelbrechung aber hat den maximalen Wert; 2. wenn die Suspensionsflüssigkeit mit n größer als n_1 und n_2 durch eine andere Flüssigkeit mit n kleiner als n_1 und n_2 ersetzt wird, dann wird der Sinn des Dichroismus im Falle von Suspensionen mit maximaler positiver Doppelbrechung vom Vorzeichen minus nach plus umgekehrt (Kalkspat und Eisenspatsuspensionen im elektrischen Felde), und vom Vorzeichen plus nach minus für den Fall von Suspensionen mit maximaler negativer Doppelbrechung (Eisenspatsuspensionen im magnetischen Felde). Der Sinn des Dichroismus wird von der Meslin-Chaudier-Regel bestimmt: man multipliziert die Differenz zwischen den zwei optischen Indizes des festen Teilchens n_1 und n_2 mit der Differenz der Brechzahlen der beiden Komponenten der Suspension: $(n_1 - n_2)(n' - n)$, (n' = mittlere Brechzahl des festen Teilchens). Die Erklärung wurde von Cotton und Mouton²⁰ durch die Reflexion gegeben: „Wenn der Brechungsindex des festen Körpers größer als derjenige der Flüssigkeit ist, dann werden die Lichtstrahlen parallel zum größten Index am meisten geschwächt.“ Die Autoren geben an,

daß die Flüssigkeiten, die größere Brechung als die kristallinen Teilchen besitzen, eine Ausnahme hiervon machen.

Ich werde beweisen, daß alle Fälle durch Berücksichtigung der Schwächung bei Reflexion erklärt werden können. Im Falle isotroper, undurchsichtiger Teilchen, wie sie die metallischen Suspensionen darstellen, ist der Dichroismus sehr schwach. Vermutlich ist dieser Dichroismus durch Diffraktion verursacht²¹). Im Falle der Ammoniumchlorhydrat-Rauche (Salmiaknebel) und der Bienenwachs-Rauche in Luft variiert der elektrische Dichroismus sehr stark mit der Wellenlänge, bei den kristallinen Suspensionen in Flüssigkeiten dagegen ändert sich der Dichroismus sehr wenig mit der Wellenlänge, so daß das erste Phänomen durch einen anderen Mechanismus, z. B. durch Diffraktion wie bei Gittern, verursacht sein muß.

Betrachten wir durchsichtige, kristalline Teilchen und berücksichtigen die Reflexion der Schwingungen, um zu der Meslin-Chaudierschen Regel des Dichroismus zu gelangen! Die einfallende Lichtwelle, senkrecht zu den festen, kristallinen, nach den Kraftlinien des Feldes orientierten Stäbchen polarisiert, erleidet durch Reflexion eine Abänderung. Wenn n die optische Brechzahl der Flüssigkeit, n_1 und n_2 diejenige der anisotropen Teilchen sind, dann haben die Fresnelschen Reflexionskoeffizienten (Reflexionsvermögen), für die senkrechte Inzidenz ($i = 0$), folgende Form:

$$\left(\frac{n_1 - n}{n_1 + n} \right)^2 \quad \text{und} \quad \left(\frac{n_2 - n}{n_2 + n} \right)^2, \quad (16)$$

so daß die übertragenen Intensitäten der in der Richtung der Achse liegenden Schwingungen (h^2), und der zu ihr senkrechten Schwingungen (v^2), durch folgenden Transmissionskoeffizienten ausgedrückt werden können:

$$h^2 = 1 - \left(\frac{n_1 - n}{n_1 + n} \right)^2 = \frac{4 n n_1}{(n_1 + n)^2}$$

und

$$v^2 = 1 - \left(\frac{n_2 - n}{n_2 + n} \right)^2 = \frac{4 n n_2}{(n_2 + n)^2}. \quad (17)$$

Werden diese Werte von h^2 und v^2 in die Gleichung (15), die den Dichroismus darstellt, eingetragen, dann bekommt man:

$$-\sin 2\rho = \frac{v^2 - h^2}{v^2 + h^2} = \frac{(n_1 - n_2)(n_1 n_2 - n^2)}{(n_1 + n_2)(n_1 n_2 + n^2) + 4 n_1 n_2}. \quad (18)$$

Nimmt man an, daß im Nenner für die Summe $n = n_1 = n_2$ gesetzt werden darf, dann wird die Gleichung (18) zu (19):

$$\sin 2\rho = \frac{(n_1 - n_2)(n_1 n_2 - n^2)}{8 n^3}. \quad (19)$$

²⁰) A. Cotton und H. Mouton, Ann. Chim. et Physique 11, 330 (1907), Fußnote 3.

²¹) Cl. Schäfer und H. Stallwitz, Ann. Physik 50, 199 (1916); H. Spohn, Physik. Z. 21, 518 (1920).

Der Sinn des Dichroismus ϱ hängt von dem Vorzeichen des Produktes:

$$D = (n_1 - n_2) (n_1 n_2 - n^2) \quad (20)$$

ab.

Wenn der Lichtstrahl zwei Reflexionen erfährt, beim Eintreten und beim Verlassen des Teilchens, dann bekommt man für den Dichroismus nach Durchgang durch ein einziges Teilchen:

$$\sin 2\varrho' = \frac{(v^2)^2 - (h^2)^2}{(v^2)^2 + (h^2)^2} = \frac{(n_1 - n_2) (n_1 n_2 - n^2)}{4 n^3} \quad (21)$$

Für N kristalline Stäbchen, bei denen die Reflexion zweimal für jedes Stäbchen stattfindet (und wenn man zur Vereinfachung, jedesmal im Nenner in der Summe $n = n_1 = n_2$ setzt), gilt

$$\begin{aligned} \sin 2\varrho^{(N)} &= \frac{(v^2)^{2N} - (h^2)^{2N}}{(v^2)^{2N} + (h^2)^{2N}} = \\ &= \frac{(n_1 - n_2) (n_1 n_2 - n^2)}{4 n^3} \cdot N. \end{aligned} \quad (22)$$

Jetzt bleibt nur die Berechnung der Zahl N , der Zahl der kristallinen Teilchen, die der Lichtstrahl auf der Strecke AD ($a, a_1, \dots$) in einem geordneten Suspensionsmedium von bestimmter Konzentration c trifft. Betrachten wir die Anordnung auf der Fig. 1. Ein Lichtstrahl, der senkrecht zu den Kraftlinien die Suspension durchdringt, in der Richtung des Pfeiles, d. h. senkrecht zu Stäbchen $a, a', a'', \dots$, durchquert die Suspension von A nach D . Zwischen zwei Stäbchen a und a_1 in der Richtung AD befinden sich p^2 flüssige Zellen. Die Abmessungen eines kristallinen Teilchens ist d ; infolgedessen beträgt die Zahl der Zellen auf eine Schichtlänge $l, l/d$. Der Lichtstrahl begegnet nach p^2 flüssigen Zellen einem kristallinen Teilchen. Somit ist die Gesamtzahl N der auf der Strecke l durchquerten festen Teilchen:

$$N = \frac{l}{d} \cdot \frac{1}{p^2} = \frac{l}{d} \cdot c, \quad \text{weil } c = \frac{1}{p^2}. \quad (23)$$

Der durch (22) angegebene Dichroismus wird für eine Konzentration c :

$$\sin 2\varrho = \frac{(n_1 - n_2) (n_1 n_2 - n^2)}{4 n^3} \cdot \frac{l}{d} \cdot c. \quad (24)$$

Diese Gleichung (24) stellt den Dichroismus dar. Die Gleichung befriedigt die Meslin-Chaudiersche Regel des Dichroismus und entspricht der Größenordnung des Phänomens. Das Vorzeichen von $n_1 - n_2$ ist dem Vorzeichen der künstlichen Doppelbrechung der Suspension gleich, wenn Flüssigkeit und kristalline Teilchen gleiche Brechzahlen haben, unabhängig von dem Vorzeichen der kristallographischen Doppelbrechung der Teilchen. Wenn die Teilchen den Maxwell'schen Regeln gehorchen, ist $n_1 - n_2$ positiv. Falls die Teilchen den Maxwell'schen

Regeln nicht gehorchen, ist $n_1 - n_2$ negativ. Ersetzt man die Suspensionsflüssigkeit, deren optische Brechzahl n größer als n_1 und n_2 der Teilchen ist, durch eine andere Flüssigkeit, die einen kleineren Index n als n_1 und n_2 hat, dann wird die Differenz $n_1 n_2 - n^2$ von negativen zu positiven Werten wechseln, infolgedessen wird der Dichroismus aus negativem zum positivem Werte im ersten Falle ($n_1 - n_2 > 0$), und aus positivem zum negativem Werte im zweiten Falle, wie aus den Formeln (20) und (24) folgt.

7. Dichroismus: Vergleich der Theorie mit den Versuchen.

Folgende Tabelle zeigt das Vorzeichen des Dichroismus für einige aus einachsigen kristallinen Teilchen gebildete Suspensionen. Das Vorzeichen von $n_1 - n_2$ hat denselben Sinn als das Vorzeichen der elektrischen (β_e) oder magnetischen (β_m) Suspensionsdoppelbrechung, wenn die Brechzahl der Flüssigkeit und die mittlere Brechzahl der anisotropen Teilchen dieselben sind; ebenso kann das Vorzeichen des Ausdruckes $n_1 n_2 - n^2$ ausgerechnet werden, wenn die Brechzahl n bekannt ist; infolgedessen ist auch der Sinn des Dichroismus bestimmt. In Klammern ist auch das Vorzeichen der Doppelbrechung der Suspension für die betreffende Flüssigkeit beigefügt.

Wie aus der Tabelle²²⁾ ersichtlich ist, hat der theoretisch abgeleitete und der experimentell beobachtete Dichroismus ϱ denselben Sinn. Im Falle des Vanadinpentoxyd-Sols kann man schließen, daß das Dielektrizitätskonstantenellipsoid und das optische Indexellipsoid einander entsprechen. Im Falle des Eisenhydroxydsols entspricht die magnetische Anisotropie nicht der optischen Indexanisotropie, wie z. B. beim Eisenspat. Dieselben Schlußfolgerungen habe ich aus den Betrachtungen der longitudinalen Depolarisation²³⁾ gezogen.

Berechnung des Rotationswinkels ϱ des Dichroismus. Suspension: Kalkspat-Toluol. Die Länge des Rohres 11,5 cm. Elektrisches Feld 900 Volt/cm. Man erhält $\varrho = +5,5^\circ$, Dichroismus:

Mit den Daten: $n = 1,49$; $n_1 = 1,658$; $n_2 = 1,486$; $n_1 - n_2 = 0,17$; $n_1 n_2 - n^2 = 0,19$ und für $c = 10^{-3}$ und $d = 5 \mu$ gibt die Formel (24) $\varrho = 1,15^\circ$ und für $c = 10^{-3}$ und $d = 1 \mu$ gibt die Formel $\varrho = 5^\circ 46'$. Infolgedessen ist die Größenordnung richtig getroffen. (Leider geben meine Versuche nicht die Konzentration c und den Durchmesser d der Teilchen.)

²²⁾ Die Werte für die Suspensionsdoppelbrechung sind aus St. Procopiu, Ann. Physique **1**, 213 (1924) genommen. Für die elektrische Doppelbrechung und Dichroismus: C. Bergholm und Y. Björnsthål, Physik. Z. **21**, 137 (1920); für die magnetische Doppelbrechung: W. Heller und H. Zocher, Z. physik. Chem. Abt. A **164**, 55 (1933). Für Eisenhydroxydkolloid: Cotton und Mouton, loc. cit. 187.

²³⁾ St. Procopiu, Kolloid-Z. **97**, 8 (1941).

Tabelle I. Kristalline Suspensionen.

Das Feld	Kristalline Suspensionen		β	$n_1 - n_2$	$n_1 n_2 - n^2$	Dichroismus	
	Kristalline Teilchen	Flüssigkeit				Berechnet	Beobachtet
Elektrisches	Kalkspat ($n_0 = 1,658$) ($n_e = 1,486$)	Azeton $n = 1,36$	+ (—)	+	+	+	+
	Kalkspat	Schwefelkohlenstoff $n = 1,64$	+ (+)	+	—	—	—
	Eisenspat ($n_0 = 1,93$) ($n_e = 1,62$)	Benzol $n = 1,49$	+ (+)	+	+	+	+
	Kalkspat	Wasser $n = 1,33$	+ (—)	+	+	+	+
Magnetisches	Eisenspat	Benzol	— (+)	—	+	—	—
Kolloide							
Elektrisches	V_2O_5 -Sol	Wasser	+	+	+	+	+
Magnetisches	V_2O_5 -Sol	Wasser	+	+	+	+	+
Magnetisches	Bravais—Eisen—Sol	Wasser	—	—	+	—	—

Zur einwandfreien Überprüfung des Dichroismus (24) sollten noch Experimente über die Beziehung des Dichroismus zur Konzentration c und zur Größe d der suspendierten Teilchen ausgeführt werden.

8. Durch die Lichtabsorption bei Reflexion verursachte Doppelbrechung.

Der Lichtstrahl, der eine Anzahl im Felde gerichtete kristalline Teilchen durchdringt, erleidet eine Abänderung, die infolge der Durchsichtigkeit der Teilchen keine Absorption im eigentlichen Sinne zu sein braucht, sondern nur eine Schwächung durch die beim Ein- und Austritt in bzw. aus den Teilchen stattgefundene Reflexion darstellt. Der Intensitätsverlust durch die Reflexion ist durch den Fresnelschen Reflexionskoeffizienten (oder das Reflexionsvermögen) gegeben. Bei dem Durchtritt eines Lichtstrahles durch ein anisotropes Teilchen ist die stattgefundene Reflexion durch zwei Fresnelsche Koeffizienten charakterisiert; der eine für die zur Achse parallelen Schwingungen, der andere für die zu ihr senkrechten. Die zwei Fresnelschen Reflexionskoeffizienten für die senkrechte Inzidenz sind durch den Ausdruck (16) gegeben.

$$N_e^2 - N_0^2 = \frac{1}{(p^2 - p + 1)n^2 + (p - 1)n_2^2} \cdot \left[n^2(n_1^2 - n_2^2 - n_1^2\kappa_1^2) + \frac{p-1}{p^2} (n^2 - n_1^2 + n_1^2\kappa_1^2)(n^2 - n_2^2) \right]. \quad (26)$$

Dividieren wir diese Gleichung durch $N_e + N_0 = 2n$ und trennen die Glieder, die κ_1^2 enthalten, ab, so bekommen wir:

$$N_e - N_0 = \frac{1}{2n} \frac{1}{(p^2 - p + 1)n^2 + (p - 1)n_2^2} \cdot \left[n^2(n_1^2 - n_2^2) + \frac{p-1}{p^2} (n^2 - n_1^2)(n^2 - n_2^2) \right] - \frac{1}{2n} \cdot \frac{1}{p^2} \cdot n_1^2\kappa_1^2. \quad (27)$$

Erster Fall: Nehmen wir an, daß die Lichtabsorptionskoeffizienten den Fresnelschen Reflexionskoeffizienten proportional sind und betrachten im Felde gerichtete kristalline Teilchen, die dem Maxwell'schen Gesetz gehorchen. In der Doppelbrechungsgleichung (8) hat man $n_1^2 - n_2^2 > 0$ oder $n_1 > n_2$; die Eigendoppelbrechung der Suspension ist positiv. Der größte Fresnelsche Koeffizient des Verlustes durch Reflexion (Reflexionsvermögen) entspricht der größten Brechungszahl n_1 . Bezeichnen wir mit κ_1 den Absorptionskoeffizient, bezogen auf die Brechzahl n_1 , und nehmen wir zur Vereinfachung an, daß die Absorption für die Schwingungen bezüglich der Brechzahl n_2 Null ist.

Um von der Beziehung (5) mit den Dielektrizitätskonstanten zu einer Beziehung (7) mit Brechungszahlen überzugehen, werden wir statt der durch (6) gegebenen Substitutionen die folgenden Gleichungen (25) verwenden:

$$K_e = N_e^2, \quad K_0 = N_0^2, \quad \varepsilon = n^2, \quad \varepsilon_2 = n_2^2 \quad \text{und} \quad \varepsilon_1 = n_1^2(1 - \kappa_1^2). \quad (25)$$

wo die Absorption κ_1 in die Beziehung zwischen der Dielektrizitätskonstante ε_1 und der Brechungszahl n_1 einbezogen ist. Mit diesen Substitutionen (25) wird die Gleichung (5) zu:

Und wenn wir die Gleichung (1), die die Konzentration c und die Gleichung (8), die die Eigendoppelbrechung B der Suspension gibt, berücksichtigen, dann wird die Formel (27)

$$N_e - N_0 = B - \frac{c}{2n} \cdot n_1^2\kappa_1^2. \quad (28)$$

Aus dieser Gleichung (28) geht hervor, daß immer dann, wenn eine beträchtliche Differenz zwischen n der Flüssigkeit und n_1 der kristallinen

Teilchen besteht, so daß ein Verlust der Lichtintensität durch Reflexion bezüglich der Brechungszahl n_1 an den anisotropen Teilchen stattfindet, neben der positiven Doppelbrechung B (Gleichung 8) auch eine, von Absorption durch Reflexion verursachte, negative Doppelbrechung auftritt, die wir mit B_1 bezeichnen wollen und die durch folgenden Ausdruck dargestellt ist:

$$B_1 = -\frac{c}{2n} \cdot n_1^2 \kappa_1^2. \quad (29)$$

Wenn also feine anisotrope Teilchen, die dem Maxwell'schen Gesetz gehorchen, mit einer Flüssigkeit, deren Brechungszahl n sich von derjenigen der kristallinen Substanz wenig unterscheidet, eine Suspension bilden, dann zeigt diese Suspension eine positive Doppelbrechung B im Felde nach der Gleichung (8); wenn aber die Brechungszahl n der Flüssigkeit von dem größten Index n_1 der kristallinen Substanz stark abweicht, dann tritt neben der positiven Eigendoppelbrechung B auch eine vom Verlust durch Reflexion verursachte negative Doppelbrechung B_1 auf (Gleichung 29).

Zweiter Fall: Die anisotropen Teilchen gehorchen nicht dem Maxwell'schen Gesetz. In der Doppelbrechungsgleichung (8) hat man $n_1^2 - n_2^2 < 0$, also $n_1 - n_2 < 0$ oder $n_1 < n_2$. Die Suspension zeigt im Felde eine negative Doppelbrechung und dabei ist der größte Index n_2 . Die Schwingungen, die dem Index n_2 entsprechen, erleiden die größte durch Reflexion verursachte Absorption. Die Substitutionsgleichungen (6) werden jetzt:

$$K_e = N_e^2, \quad K_0 = N_0^2, \quad \varepsilon = n^2, \quad \varepsilon_1 = n_1^2 \quad \text{und} \quad \varepsilon_2 = n_2^2 (1 - \kappa_2^2), \quad (30)$$

wo κ_2 der Absorptionskoeffizient bezüglich des Index n_2 ist.

Mit diesen Ersetzungen (30) und nach dem Dividieren durch $N_e + N_0 = 2n$ und Abtrennen der Glieder, welche κ_2^2 enthalten, wird die Gleichung (5):

$$N_e - N_0 = \frac{1}{2n} \cdot \frac{1}{(p^2 - p + 1)n^2 + (p-1)n_2^2 - (p-1)n_2^2 \kappa_2^2} \cdot \left[n^2 (n_1^2 - n_2^2) + \frac{p-1}{p^2} (n^2 - n_1^2) (n^2 - n_2^2) \right] + \frac{1}{2n} \cdot \frac{1}{p^2} n_2^2 \kappa_2^2. \quad (31)$$

Vernachlässigen wir im Nenner die Absorption κ_2 und setzen in der Summe $n = n_1 = n_2$, so bekommen wir, unter Berücksichtigung der Gleichung (1) statt (31), folgenden Ausdruck für die Doppelbrechung:

$$N_e - N_0 = B + \frac{c}{2n} \cdot n_2^2 \kappa_2^2. \quad (32)$$

Diese Gleichung (32) ist der Gleichung (28) ähnlich, nur ist in dieser Gleichung (32) die Eigendoppelbrechung B negativ und die durch Absorption verursachte Doppelbrechung positiv. Diese, durch Absorption verursachte Doppelbrechung, ist durch:

$$B_2 = +\frac{c}{2n} \cdot n_2^2 \kappa_2^2, \quad (33)$$

gegeben. κ_2 ist hierbei der Absorptionskoeffizient, der dem größten Index n_2 entspricht.

Betrachten wir den vollständigen Fall, wenn eine Absorption der Lichtintensität beider Schwingungen auftritt. In diesem Falle werden die durch Gleichung (6) gegebenen Substitutionen:

$$K_e = N_e^2, \quad K_0 = N_0^2, \quad \varepsilon = n^2 \quad \text{und} \quad \varepsilon_1 = n_1^2 (1 - \kappa_1^2), \quad \varepsilon_2 = n_2^2 (1 - \kappa_2^2), \quad (34)$$

so daß man aus der Gleichung (5) bekommt:

$$N_e - N_0 = B + \frac{c}{2n} (n_2^2 \kappa_2^2 - n_1^2 \kappa_1^2). \quad (35)$$

Um zu dieser Formel (35) zu gelangen, haben wir ein Glied in $\kappa_1^2 \kappa_2^2$ vernachlässigt und für die Summe $n = n_1 = n_2$ angenommen.

Dieser Ausdruck (35) ist der allgemeinste. Wenn die Eigendoppelbrechung der Suspension B positiv ist, dann ist $n_1 > n_2$ und $\kappa_1 > \kappa_2$, so daß $n_2^2 \kappa_2^2 - n_1^2 \kappa_1^2 < 0$, und die Absorptionsdoppelbrechung ist negativ; wenn die Eigendoppelbrechung B negativ ist (die anisotropen Teilchen dem Maxwell'schen Gesetz nicht gehorchen), dann gilt $n_1 < n_2$ und $\kappa_1 < \kappa_2$ und es wird $n_2^2 \kappa_2^2 - n_1^2 \kappa_1^2 > 0$, also die Absorptionsdoppelbrechung positiv.

9. Der Absorptionskoeffizient berechnet aus der Reflexion.

Der Absorptionskoeffizient κ , der in der Gleichung $\varepsilon = n^2 (1 - \kappa^2)$ eingeht, wird als Absorptionsindex des Dielektrikums bezeichnet. Er kann dadurch definiert werden, daß auf der Strecke einer Wellenlänge λ die Amplitude im Verhältnis $1:e^{-\kappa}$ abnimmt. So bekommt man

für die Amplitude: $A = A_0 e^{-\kappa \frac{l}{\lambda}}$, und für die Intensitäten:

$$J = J_0 \cdot e^{-2\kappa \cdot \frac{l}{\lambda}} \approx J_0 \left(1 - 2\kappa \cdot \frac{l}{\lambda} \right), \quad (36)$$

wobei J_0 die Intensität des auf die Teilchen einfallenden Lichtstrahles und J die Intensität des austretenden Strahles, κ der Absorptionskoeffizient, l die durchlaufene Strecke und λ die Wellenlänge in der Luft ist. Im Falle eines festen Teilchens kann man annehmen

$$l = d, \quad (37)$$

wo d die Dicke eines Teilchens ist.

Berücksichtigen wir, daß durch Reflexion eine Lichtintensitätsabnahme eingetreten ist und

infolgedessen ein Absorptionskoeffizient zur Darstellung verwendet werden kann. Gemäß der elektromagnetischen Theorie entspricht die Einführung eines Absorptionskoeffizienten κ der Existenz einer Suspensionsleitfähigkeit σ . Versuche sollten bestätigen, daß für eine aus einer Flüssigkeit von der Dielektrizitätskonstante ϵ und aus einem feinen anisotropen Pulver von Dielektrizitätskonstante ϵ_1 (und ϵ_2) gebildete Suspension in einem Felde, in dem sich die Teilchen orientieren und die Reflexion verursachen, die Leitfähigkeit größer wird²⁴⁾.

Berechnen wir nun die Intensitäten J und J_0 , die durch Reflexion in den Teilchen verursacht werden.

Bei dem Durchqueren eines kristallinen Teilchens findet der Intensitätsverlust durch Reflexion beim Ein- und Austritt statt. Diese Verluste, im Falle eines anisotropen Teilchens, hängen vom Azimut der Schwingung in bezug auf das Teilchen ab, da die Verluste von den Brechzahlen n_1 und n_2 abhängen. Der reflektierte Lichtstrahl besteht aus zwei Komponenten, die den Intensitäten J und J_0 proportional sind. Die Verlustkoeffizienten durch Reflexion sind:

$$\left(\frac{n_1 - n}{n_1 + n}\right)^2 \text{ und } \left(\frac{n_2 - n}{n_2 + n}\right)^2,$$

und die übertragenen Intensitäten h^2 und v^2 sind:

$$h^2 = 1 - \left(\frac{n_1 - n}{n_1 + n}\right)^2, \quad v^2 = 1 - \left(\frac{n_2 - n}{n_2 + n}\right)^2.$$

Nach dem Durchqueren der Teilchen, also nach zweimaliger Reflexion, besitzen die Lichtintensitäten der zwei reflektierten Komponenten folgende Werte:

$$1 - (v^2)^2 \text{ und } 1 - (h^2)^2.$$

Es gilt für $n_1 > n_2$, $h^2 < v^2$ und $1 - (v^2)^2 < 1 - (h^2)^2$. Nehmen wir für die Intensitäten der reflektierten Komponenten folgende Proportionalität an:}

$$\frac{J}{J_0} = \frac{1 - (v^2)^2}{1 - (h^2)^2}. \quad (38)$$

Wird (36) mit (38) unter der Berücksichtigung der Beziehung $l = d$ gleichgesetzt, so erhält man

$$1 - 2\kappa_1 \cdot \frac{d}{\lambda} = \frac{1 - (v^2)^2}{1 - (h^2)^2}. \quad (39)$$

Werden die h^2 - und v^2 -Werte in die Gleichung (39) eingetragen und in den Summen zur Vereinfachung $n = n_1 = n_2$ gesetzt, dann gelangen wir zu folgendem Ausdruck:

²⁴⁾ Solche Versuche sind vielleicht die von Stock mit beweglichen Quarzteilen in Nitrotoluol ausgeführten, mitgeteilt von E. Lange und F. O. Koenig, Elektrochemie der Phasengrenzen, in: Handbuch der experimentellen Physik, Bd. 12, II. Teil (Leipzig 1935), 438.

$$\kappa_1 = \frac{\lambda}{2d} \cdot \frac{(n_1 - n_2)(n_1 n_2 - n^2)}{n(n_1 - n)^2}. \quad (40)$$

Diese Gleichung (40) gibt den durch Reflexion verursachten Absorptionskoeffizienten κ_1 nach dem Durchqueren des Lichtstrahles durch ein einziges festes Teilchen, und zwar für den Fall, daß die Brechzahlen der orientierten Teilchen der Ungleichheit $n_1 > n_2$ genügen. Der Ausdruck von κ_1 ist homogen bezüglich der n_i , die n treten im Zähler und im Nenner mit derselben Potenz 3 auf; κ_1 ist proportional dem Produkt $(n_1 - n_2)(n_1 n_2 - n^2)$, d. h. dem Dichroismus q (Gleichung 22); man kann also $\kappa_1 = M \cdot \sin 2q$ setzen. Wird der Wert des Absorptionskoeffizienten κ_1 in die Beziehung (29) eingeführt, dann bekommt man für die Doppelbrechung B_1 :

$$B_1 = -c \cdot \frac{\lambda^2}{d^2} \cdot \frac{n_1^2}{8n^3} \cdot \frac{(n_1 - n_2)^2 (n_1 n_2 - n^2)^2}{(n_1 - n)^4}. \quad (41)$$

Dieser Ausdruck (41) gibt die durch Reflexion verursachte negative Doppelbrechung B_1 .

Man kann in einer ähnlichen Weise den Absorptionskoeffizienten κ_2 und die Doppelbrechung B_2 berechnen.

10. Doppelbrechung: Vergleich mit der Erfahrung.

Die folgende Tabelle enthält die Werte der Doppelbrechung (β) und des Dichroismus (q) der Kalkspatsuspensionen in Flüssigkeiten von verschiedenen Brechungszahlen n im elektrischen Felde (900 Volt/cm), und die Werte β und q für Eisenspatsuspensionen in verschiedenen Flüssigkeiten im magnetischen Felde (5200 Gauss)²⁵⁾. Der Kalkspat besitzt dieselben elektrischen und optischen Anisotropien und gehorcht der Maxwellschen Regel, der Eisenspat hingegen folgt dieser Regel im magnetischen Felde nicht.

Kalkspat, der die Maxwellsche Regel befolgt, ergibt mit einer Flüssigkeit vom selben Index (Schwefelkohlenstoff) eine im elektrischen Felde positiv doppelbrechende Suspension, hingegen mit einer Flüssigkeit, deren Index von demjenigen der Substanz stark abweicht (Petroleumäther), eine negativ doppelbrechende Suspension, so wie aus den Formeln (8) und (29) folgt. Die positive Doppelbrechung der Suspension wird durch Eigendoppelbrechung der orientierten Teilchen verursacht, während die negative Doppelbrechung von der Lichtabsorption durch Reflexion herrührt. Im Falle der Kalkspat—Schwefelkohlenstoff-Suspension kann $B = 17^\circ$ und $B_1 = 0$ gesetzt werden und für Kalkspat—Petroleumäther-Suspension $B = 17^\circ$ und $B_1 = -17^\circ - 2,4^\circ = -19,4^\circ$. Diese Doppelbrechung B_1 addiert sich zu B .

²⁵⁾ St. Procopiu, loc. cit. bei ²⁴⁾.

Tabelle II.

Suspension	Künstliche Doppelbrechung	Dichroismus
I. Kalkspat—Schwefelkohlenstoff ($n_e = 1,486$) ($n = 1,64$) ($n_0 = 1,658$)	$\beta_e = 17^\circ$	$q_e = -12,5^\circ$
Kalkspat—Petroleumäther ($n = 1,38$)	$\beta_e = -2,4^\circ$	$q_e = +1,5^\circ$
II. Eisenspat—Schwefelkohlenstoff ($n_e = 1,62$) ($n = 1,64$) ($n_0 = 1,93$)	$\beta_m = -30^\circ$	$q_m = -9^\circ$
Eisenspat—Petroleum ($n = 1,44$)	$\beta_m = +1,5^\circ$	$q_m = -12^\circ$

Eisenspat, der der Maxwell'schen Regel im magnetischen Felde nicht folgt, gibt mit Flüssigkeiten Suspensionen mit dem umgekehrten Vorzeichen als die entsprechenden Kalkspat-suspensionen.

Berechnung der Größenordnung von B_1 . Kalkspat—Schwefelkohlenstoff-Suspension. Formel (10): $B = c(n_1 - n_2) = c \cdot 0,17$, welche im elektrischen Felde für eine Troglänge von 11,5 cm eine Doppelbrechung von $\beta = +17^\circ$ ergibt. Kalkspat—Petroleumäther-Suspension unter denselben Bedingungen zeigt eine elektrische Doppelbrechung $\beta_e = -2,4^\circ$. Infolgedessen gilt $B_1 = -17 - 2,4^\circ = -19,4^\circ$.

Diese Doppelbrechung B_1 kann man mit der Formel (41) vorausberechnen. Wir haben $n_1 = 1,658$, $n_2 = 1,486$, $n = 1,38$, $n_1 - n_2 = 0,17$ und die Formel (41) gibt: $B_1 = -c \frac{\lambda^2}{d^2} \cdot 0,25$. Wenn die Wellenlänge λ von der Größenordnung der Teilchendurchmesser, wäre $\lambda = d$, dann könnte man ableiten $B_1 = -c \cdot 0,25$. Und wenn für $B = +c \cdot 0,17$ der Doppelbrechungswinkel 17° ist, dann sollte für $B_1 = -c \cdot 0,25$ der Winkel -25° sein. Die Versuche geben $-19,4^\circ$. Die Versuche wurden 1923 für einen anderen Zweck ausgeführt, ohne strenge Berücksichtigung der Konzentration und der Größe der Teilchen, so daß wir behaupten können, daß die Berechnung den wahren Wert der negativen Doppelbrechung B_1 tatsächlich ergeben wird.

11. Doppelbrechung der Kolloide.

Die vorher aufgestellte Theorie gibt die Werte der Doppelbrechung B und B_1 oder B und B_2 für die kristallinen Suspensionen und Kolloide, wenn die festen anisotropen Teilchen größer als die Wellenlänge sind, so daß die Lichtreflexion durch Teilchen berücksichtigt werden kann. Betrachten wir nun die Kolloide, die im allgemeinen aus Teilchen kleiner als eine Wellenlänge und auch größeren Teilchen bestehen. Ich bespreche hier die Eisenhydroxyd- und Vanadiumpentoxydsole und den Kalziumkarbonatniederschlag, deren experimentelle Werte mir bekannt sind.

Eisenkolloid besteht aus kleinen Eisenhydroxydteilchen. Das Phänomen der longi-

tudinalen Depolarisation führte mich dazu, die magnetische Anisotropie der kolloiden Eisen- teilchen als identisch mit der magnetischen Anisotropie der Eisenspatteilchen zu betrachten, so daß die Eisenkolloidteilchen den Maxwell'schen Regeln nicht folgen. Wenn die Teilchen klein sind, ist die Eigendoppelbrechung B der Eisenkolloide im magnetischen Felde negativ (Formel 8), unabhängig von der kristallographischen Doppelbrechung der Teilchen. Wenn aber das Kolloid auch große Teilchen des Eisenhydroxyds enthält, dann wird das Phänomen komplizierter, da die durch Reflexion verursachte Doppelbrechung eintreten kann, die, wenn das Dispersionsmittel Wasser ist, dessen Brechungsindex n von n_1 , n_2 der Teilchen stark abweicht, von positivem Vorzeichen ist und deren Werte B_2 durch Formel (33) gegeben werden. In einem starken magnetischen Felde, das alle kleinen Teilchen orientiert, kommt nur die Eigendoppelbrechung in Erscheinung, infolgedessen hat die Suspension eine negative Doppelbrechung, unabhängig vom Brechungsindex des Wassers. Im schwachen magnetischen Felde werden nur die großen Teilchen orientiert, da das Drehmoment der Größe der Teilchen proportional ist [das Drehmoment ist proportional dem $H^2 \cdot v \cdot (\mu_1 - \mu_2)$]. In diesem Falle tritt auch die positive, durch Reflexion verursachte Doppelbrechung B_2 (Formel 33) auf. Die von Majorana im Jahre 1902 ausgeführten Untersuchungen ergaben, daß Eisenkolloid im schwachen Felde (bis 2000 Gauß) eine positive Doppelbrechung zeigt, die im starken Felde negativ wird. Und die experimentellen Untersuchungen, die von Cotton und Mouton im Jahre 1907 ausgeführt wurden, zeigten, daß aus kleinen Teilchen bestehende Eisenkolloide eine negative magnetische Doppelbrechung besitzen und daß dasjenige Eisenkolloid, das große Teilchen enthält, eine positive Doppelbrechung hervorruft. Diese beiden Fälle können durch die Werte B und B_2 (Formel 32 und 33) erklärt werden, ohne die Annahme, daß das Kolloid aus

zwei Arten von Teilchen, deren optische Eigenschaften verschieden seien, bestehe. Das Erwärmen des Kolloides, das eine Vergrößerung der Teilchen hervorruft, bewirkt die Umkehrung der magnetischen Doppelbrechung von minus nach plus.

Auch der Dichroismus des Eisenkolloides kann vorausgesagt werden. Seine Eigendoppelbrechung ist negativ, so daß $n_1 - n_2 < 0$ und $n_1 n_2 - n^2 > 0$, weil das Dispersionsmittel Wasser ist und $n < n_1, n_2$ gilt. Infolgedessen ist das Produkt D (Formel 20), das den Sinn des Dichroismus bestimmt, negativ, genau so wie es Cotton und Mouton für ein Eisenkolloid mit großen Teilchen gefunden haben.

Vanadinpentoxydkolloid (V_2O_5 -Sol) zeigt nach Versuchen von Marshall²⁶⁾ eine positive elektrische Doppelbrechung, die um so größer ist, je amikroskopischer die Teilchen sind; dabei ist der Dichroismus positiv. Daraus folgt, daß die anisotropen Vanadiumpentoxyd-Teilchen der Maxwell'schen Regel folgen. Die kleinen Teilchen geben positiv elektrische doppelbrechende Suspensionen. Es kann vorausgesagt werden, daß ein Vanadiumpentoxydkolloid, das große Teilchen enthält, in einem schwachen Felde eine

negative Doppelbrechung zeigen wird. Um diese Voraussetzung zu überprüfen, sollen experimentelle Untersuchungen unternommen werden.

Betrachten wir zuletzt einen feinen, aus verdünnten Lösungen präparierten Niederschlag von $CaCO_3$ aus 5 ccm $Ca(NO_3)_2$, $\frac{4}{1000}$, + 40 ccm Wasser + 5 ccm Na_2CO_3 , $\frac{4}{1000}$, in einem magnetischen Felde (4200 Gauß). Es bildet sich ein feiner in Wasser suspendierter Niederschlag. Der $CaCO_3$ -Kristall ist optisch negativ; die optischen und magnetischen Anisotropien entsprechen einander; infolgedessen wird die Suspension eine positive Eigendoppelbrechung besitzen. Die Voraussetzung ist gültig, falls die Teilchen klein sind. Wenn die Teilchen wachsen und größer als die Wellenlänge werden, dann tritt auch die durch Reflexion verursachte Doppelbrechung B_1 in Erscheinung (Formel 27 und 29), die im Falle des Wassers ($n = 1,33$) negativ ist. Die dabei groß gewordenen Teilchen rufen den Dichroismus hervor und bewirken die longitudinale Depolarisation des Lichtes. Folgender, mit verdünnten Lösungen ausgeführter Versuch erlaubt, im 4200 Gauß starken Felde die Veränderung des Vorzeichens, der Doppelbrechung β_m und des Depolarisationswinkels α zu verfolgen.

Tabelle III. $CaCO_3$ -Niederschlag.

Zeit der Niederschlagsbildung . . .	1	2	4	5	6	10 Minuten
Doppelbrechung β_m	+ 0,4	+ 1,1	+ 0,5	- 0,4	- 1	- 2 Grad
Depolarisation α	0	0,2	2,4	4	4,2	4,2 Grad

Daraus folgt, daß die kleinen Teilchen eine positive magnetische Doppelbrechung zeigen, die infolge des Wachsens der Teilchen negativ wird und auch die longitudinale Depolarisation hervorruft, die für Teilchen größer als 1μ charakteristisch ist. Wenn die Lösungen von $Ca(NO_3)_2$ und Na_2CO_3 nicht genügend verdünnt sind, dann bilden sich die großen Teilchen, die sofort eine negative Doppelbrechung zeigen.

Versuchen wir jetzt die elektrische Doppelbrechung des Bentonitsoles bei verschiedenen Frequenzen zu erklären. Mueller und Sakman²⁷⁾ beobachteten, daß die Bentonitsole im starken Felde, bei niedriger oder hoher Frequenz, positive elektrische Doppelbrechung, hingegen im schwachen Felde, bei niedriger Frequenz, negative Doppelbrechung zeigen. Die negative Doppelbrechung wird von den Verfassern als ein neuer elektrisch-optischer Effekt, der auf der Wechselwirkung der Teilchen beruht, angesehen.

Dieser Effekt kann auch im Rahmen der oben beschriebenen Phänomene wie folgt

erklärt werden: Die sehr kleinen anisotropen Bentonitteilchen, die im Felde orientiert sind, zeigen eine positive Doppelbrechung, wenn sie der Maxwell'schen Regel folgen. Ein starkes Feld orientiert die kleinen Teilchen; bei der hohen Frequenz werden nur die kleinen Teilchen orientiert, weil die Relaxationszeit (nach Debye) der dritten Potenz der Größe der Teilchen proportional ist; infolgedessen ist in beiden Fällen die elektrische Doppelbrechung positiv.

Im schwachen Felde können die großen Teilchen nur bei den niedrigen Frequenzen orientiert werden, infolgedessen tritt hier eine durch Reflexion verursachte Doppelbrechung auf, die ein umgekehrtes Vorzeichen, also für Bentonitsole ein negatives zeigt.

12. Zusammenfassung.

1. Die elektrische und magnetische Doppelbrechung einer aus kleinen festen anisotropen Teilchen und einer Flüssigkeit bestehenden Suspension kann, wenn die Teilchen vollständig orientiert sind, durch elektrostatische Betrachtungen abgeleitet werden.

Man berechnet die Dielektrizitätskonstante

²⁶⁾ C. E. Marshall, loc. cit. 180.

²⁷⁾ H. Mueller und B. W. Sakman, A new electrooptical effect. Physic. Rev. 56, 615 (1939).

in der Richtung der optischen Achse der Suspension parallel zum Felde und in der dazu senkrechten Richtung, und man geht von Dielektrizitätskonstanten zu den optischen Brechungsindizes über.

2. Diese Betrachtungen, rechnerisch durchgeführt, ergeben eine positive Doppelbrechung B , wenn die Vorzeichen der optischen und elektrischen (bzw. magnetischen) Anisotropie des Kristallmaterials gleich sind (Gleichung 8, 9, 10), und eine negative Doppelbrechung, wenn die Vorzeichen der Anisotropien nicht gleich sind (Formel 14).

3. Der elektrische und magnetische Dichroismus wird durch Einführung der Fresnelschen Absorptionskoeffizienten bei der Reflexion, beim Durchgang des Lichtes durch die kristallinen Teilchen quantitativ erklärt. Daraus erhält man eine Formel (Gleichung 24), die den Rotationswinkel ϱ des Dichroismus gibt. Sein Vorzeichen ist durch das Produkt $(n_1 - n_2)(n_1 n_2 - n^2)$ bestimmt. Die theoretisch berechnete Größenordnung und der Sinn des Dichroismus werden durch die Erfahrung bestätigt.

4. Bei den Suspensionen, die aus Flüssigkeiten und kristallinen Teilchen bestehen, deren Indizes n und n_1, n_2 voneinander stark abweichen, tritt auch eine negative Doppelbrechung B_1 in Erscheinung. Diese negative Doppelbrechung wird durch

Einführung der Fresnelschen Absorptionskoeffizienten der Reflexion abgeleitet. In die Formel wurde der Ausdruck $\varepsilon_1 = n_1^2 (1 - \kappa^2)$ [wo κ der Absorptionskoeffizient für die (größte) Dielektrizitätskonstante ε_1] eingeführt. Daraus erhält man eine Doppelbrechung B_1 , die ein negatives Vorzeichen hat (Gleichung 28 und 29).

5. Der Absorptionskoeffizient κ wird durch nähere Diskussion der von der Reflexion verursachten Verluste berechnet und die Gleichung (40) abgeleitet.

6. Die Betrachtungen über die Suspensionen werden auf die Kolloide unter Berücksichtigung, daß die letzteren aus kleinen und größeren Teilchen als die Lichtwellenlänge bestehen, angewandt. Die kleinen im Felde orientierten Teilchen verursachen eine positive Doppelbrechung. Im Falle der größeren Teilchen tritt auch die von der Absorption durch Reflexion herrührende negative Doppelbrechung in Erscheinung. Die hier aufgestellte Theorie ist imstande, auch verschiedene bei den Kolloiden beobachtete Erscheinungen zu erklären.

* * *

Herrn Dr. V. Cuculescu bin ich für die Mithilfe an der Übersetzung dieser Arbeit zu Dank verpflichtet.

Aus dem Physikalisch-chemischen Laboratorium der Universität Athen, Griechenland.

Über das Verhalten von Antipoden an optisch aktiven Grenzflächen, II.¹⁾

Von Georg Karagunis und Pandora Nikolaïdis (Athen, Griechenland).

(Eingegangen am 18. September 1943)

1. Problemstellung.

Es ist von verschiedenen Seiten nachgewiesen worden, daß optisch aktive Antipoden in ungleich starkem Maße an der Oberfläche optisch aktiver Substanzen adsorbiert werden²⁾, wobei die optische Aktivität des Substrates nicht unbedingt von einem asymmetrischen Kohlenstoffatom herzurühren braucht, da auch asymmetrische Kristallgitter, wie optisch aktives Quarzpulver, ebenfalls wirksam sind³⁾ und durch ungleiche Adsorption eine Trennung eines Antipoden-

gemisches bewirken. Die Versuche mit dem optisch aktiven Quarz zeigten zugleich eine Möglichkeit für die wahrscheinliche Entstehung der ersten optisch aktiven Verbindung mit asymmetrischem Kohlenstoffatom an der Erdoberfläche. Sie kann nämlich durch fortgesetzte selektive Adsorption und Elution der einen Antipode eines Razemates an der Oberfläche von *d*- bzw. *l*-Quarz, welche an der Erdoberfläche getrennt vorkommen, entstanden sein.

Bekanntlich häufen sich kapillaraktive Stoffe an der Oberfläche ihrer Lösungen, und zwar nach dem Gibbschen Theorem um so stärker, je steiler die γ - c -Kurve verläuft, da es gilt:

$$\Gamma = - \frac{c}{RT} \frac{\partial \gamma}{\partial c}, \quad (1)$$

wobei Γ den Überschuß der Substanz an der Oberfläche gegenüber dem Inneren der Lösung bedeutet. In Fortsetzung der zitierten Untersuchung haben wir uns in vorliegender Arbeit die Frage vorgelegt, inwiefern die Antipoden einer kapillaraktiven Substanz sich in ver-

¹⁾ Vgl. I. G. Karagunis und G. Coumoulos, Praktika der Athener Akademie der Wissenschaften 13, 414 (1938); Atti des X Congresso internazionale di chimica 2, 278 (1938). C. I. (1939), 4740.

²⁾ C. W. Porter und H. K. Ihrig, J. Amer. chem. Soc. 45, 1990 (1923). — A. W. Ingersoll und Adams, J. Amer. ceram. Soc. 44, 2930 (1922).

³⁾ R. Tsuchida, M. Kabayashi und A. Nakamura, Bull. chem. Soc. Japan 11, 38 (1936). — G. Karagunis und G. Coumoulos, l. c. — G. M. Henderson und H. G. Rule, J. chem. Soc. London 1939, 1568. — H. Martin und W. Kuhn, Z. Elektrochem. 47, 216 (1941).

schiedenen starkem Maße an der Oberfläche eines optisch aktiven Lösungsmittels ansammeln. Nimmt man nämlich an, daß die Moleküle eines optisch aktiven, z. B. linksdrehenden Lösungsmittels die *d*-Form eines in ihm gelösten, kapillar-aktiven Stoffes, wie es in der Regel fast alle organischen Substanzen sind, welche mehr als zwei C-Atome pro wasserlösliche Gruppen enthalten, stärker anzieht als die *l*-Form, so folgt daraus, daß, bei kleinen Konzentrationen, die *d*-Moleküle, da sie stärker ins Innere gezogen werden, seltener an der Oberfläche anzutreffen sein werden als die *l*-Moleküle, d. h., daß die Oberflächenanreicherung der Linkskomponente größer sein wird als die der Rechtskomponente. Da nun $\Gamma_r < \Gamma_l$, muß auch der Differentialquotient $\frac{\partial \gamma}{\partial c}$ der Rechtskomponente kleiner sein als der der Linkskomponente:

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial c}\right)_r < \left(\frac{\partial \gamma}{\partial c}\right)_l \quad (2)$$

und damit muß die γ - c -Kurve der Linkskomponente tiefer verlaufen als die der Rechtskomponente (Fig. 1).

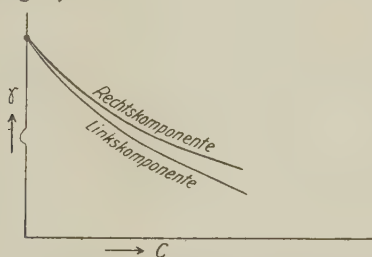


Fig. 1. Schematische Darstellung der verschiedenen Oberflächenspannungsniedrigungen, welche optische Antipoden an optisch-aktiven Lösungsmitteln verursachen.

Es wäre des weiteren zu erwarten, daß die an der Berührungsfläche einer *d*-Phase mit einer mit ihr nicht mischbaren, linksdrehenden Flüssigkeit auftretende Grenzflächenspannung sich in ihrem Werte von der der *l*-Form unterscheiden würde, falls die Kohäsionskräfte zwischen der optisch aktiven Flüssigkeit und einer jeden der reinen Antipoden verschieden sind.

Nach orientierenden Versuchen in verschiedener Richtung gelangten wir zu folgendem einfachen Verfahren zur Prüfung der gestellten Fragen.

2. Verfahren und Beobachtungsdaten.

Da es sich um einen Vergleich des Verhaltens der Antipoden handelt, und es uns zunächst darauf ankam, festzustellen, ob die vermuteten Unterschiede überhaupt nachweisbar sind, haben wir, in Ermangelung von apparativen Hilfsmitteln, anstatt der Grenzflächenspannungen die Emulgierfähigkeiten von optisch aktiven

Antipoden oder Antipodenlösungen in einer mit ihnen nicht mischbaren, optisch aktiven Flüssigkeit miteinander verglichen. Zu dem Zwecke wurden die Geschwindigkeiten miteinander verglichen, mit welchen die nach kräftigem Schütteln sich temporär bildenden Emulsionen wieder auflären. Die für die Versuche verwandten, reinen Antipoden wurden vorher auf Gleichheit ihrer Oberfläche kontrolliert, und zwar durch Vergleich der Emulgierungsfähigkeit und damit der Grenzflächenspannung, welche sie gegen eine optisch inaktive, mit ihnen nicht mischbare Flüssigkeit zeigten.

In zwei genau gleiche Röhrchen von zirka 2 cm lichtigem Durchmesser wurden genau 2 ccm der Antipodenlösungen, z. B. einer 10proz. wässrigen Lösung von *d*- bzw. *l*-Histidin mit je 2 ccm reinstem Benzol überschichtet. Die Röhrchen wurden zugeschmolzen, auf einen Schüttelapparat in symmetrischer Weise montiert und 2 Minuten lang kräftig geschüttelt. Nach Abstellen des Schüttelapparates wurde die Zeit festgestellt, welche bis zur völligen Aufklärung der gebildeten temporären Emulsion verstreichen mußte. Der Versuch wurde, um etwaige Ungleichheiten in der Schüttelwirkung auszuschließen, mit vertauschten Plätzen der Röhrchen wiederholt. Erwiesen sich auf diese Weise die Oberflächen der Antipodenlösungen als spannungsgleich, was wohl bedeutet, daß die Lösungen den für unsere Zwecke erforderlichen Reinheitsgrad besaßen, so wurden sie in einem zweiten Ansatz mit der optisch aktiven Flüssigkeit, z. B. mit dem *d*- bzw. *l*-Pinen überschichtet, in gleicher Weise wie im Kontrollversuch kräftig geschüttelt und die Zeiten miteinander verglichen, die bis zur Aufklärung der Emulsionen verstrichen.

Die Beobachtungsergebnisse sind in Tabelle I zusammengestellt. Die Wahl der Substanzen war nicht die zweckmäßigste und mußte sich auf das in unserem Laboratorium zur Zeit Vorhandene beschränken.

Durch den Querstrich / ist die Emulgierungstendenz zwischen den links und rechts von ihm angeschriebenen Phasen angedeutet. In der dritten Rubrik sind die Unterschiede in den Emulgierungsfähigkeiten in ungefährem Maße angegeben, wobei die Bezeichnungen schwach, mittelstark, stark, sehr stark sich auf Unterschiede von 5 bis über 100 Proz. beziehen.

Aus der Tabelle I, in welcher auch die Kontrollversuche aufgenommen sind, ersieht man, daß in den weitaus meisten Fällen starke Unterschiede in den Grenzflächenspannungen der Antipoden, gegenüber optisch aktiven Oberflächen, festzustellen sind. Interessant und wert besonders hervorgehoben zu werden sind die großen Unterschiede, welche die Antipoden des Adrenalins

Tabelle I.

Nr.	Vergleich der Emulgierungstendenzen	Größe der Unterschiede
1	<i>d</i> -Leuzin ¹⁾ / Benzol = <i>l</i> -Leuzin ¹⁾ / Benzol	kein Unterschied
2	<i>d</i> -Leuzin / <i>l</i> -Amylalkohol < <i>l</i> -Leuzin / <i>l</i> -Amylalkohol	schwach
3	<i>d</i> -Leuzin in 20proz. Traubenzucker / Benzol > > <i>l</i> -Leuzin in 20proz. Traubenzucker / Benzol	mittelstark
4	<i>d</i> -Leuzin / <i>d</i> -Pinen < <i>l</i> -Leuzin / <i>d</i> -Pinen	stark
5	<i>d</i> -Leuzin / <i>l</i> -Pinen > <i>l</i> -Leuzin / <i>l</i> -Pinen	mittelstark
6	<i>d</i> -Histidin ²⁾ / Benzol = <i>l</i> -Histidin ²⁾ / Benzol	kein Unterschied
7	<i>d</i> -Histidin / <i>d</i> -Weinsäureäthylester ³⁾ > <i>l</i> -Histidin / <i>d</i> -Weinsäureäthylester	mittelstark
8	<i>d</i> -Histidin / <i>l</i> -Weinsäureäthylester < <i>l</i> -Histidin / <i>l</i> -Weinsäureäthylester	mittelstark
9	<i>d</i> -Histidin / <i>d</i> -Pinen > <i>l</i> -Histidin / <i>d</i> -Pinen	stark
10	<i>d</i> -Histidin / <i>l</i> -Pinen < <i>l</i> -Histidin / <i>l</i> -Pinen	stark
11	<i>d</i> -Histidin / <i>l</i> -Amylalkohol > <i>l</i> -Histidin / <i>l</i> -Amylalkohol	mittelstark
12	<i>d</i> -Weinsäureäthylester / 40proz. Rohrzuckerlösung = = <i>l</i> -Weinsäureäthylester / 40proz. Rohrzuckerlösung	kein Unterschied
13	<i>d</i> -Weinsäureäthylester / 25proz. <i>d</i> -Weinsäure = = <i>l</i> -Weinsäureäthylester / 25proz. <i>d</i> -Weinsäure	kein Unterschied
14	<i>d</i> -Weinsäureäthylester / 30proz. <i>l</i> -Sorbitose < < <i>l</i> -Weinsäureäthylester / 30proz. <i>l</i> -Sorbitose	schwach
15	<i>d</i> -Adrenalin ⁴⁾ / Benzol = <i>l</i> -Adrenalin ⁴⁾ / Benzol	kein Unterschied
16	<i>d</i> -Adrenalin in 20proz. Traubenzucker / Benzol < < <i>l</i> -Adrenalin in 20proz. Traubenzucker / Benzol	mittelstark
17	<i>d</i> -Adrenalin in 30proz. Tannin / Benzol > > <i>l</i> -Adrenalin in 30proz. Tannin / Benzol	stark
18	<i>d</i> -Adrenalin in 10proz. Mannit / Benzol < < <i>l</i> -Adrenalin in 10proz. Mannit / Benzol	mittelstark
19	<i>d</i> -Adrenalin in 0,5proz. Gelatinelösung / Benzol < < <i>l</i> -Adrenalin in 0,5proz. Gelatinelösung / Benzol	sehr stark
20	<i>d</i> -Adrenalin / <i>l</i> -Pinen > <i>l</i> -Adrenalin / <i>l</i> -Pinen	stark
21	<i>d</i> -Pinen / Wasser = <i>l</i> -Pinen / Wasser	kein Unterschied
22	<i>d</i> -Pinen / 0,5proz. Gelatinelösung < <i>l</i> -Pinen / 0,5proz. Gelatinelösung	stark

¹⁾ In einer 1proz. wässrigen Lösung der Base.

²⁾ In einer 10proz. wässrigen Lösung des Monochlorhydrates.

³⁾ In einer 6proz. Benzollösung.

⁴⁾ In einer 0,3proz. wässrigen Lösung des Chlorhydrates.

gegenüber optisch aktiven Eiweiß- und Kohlenhydratlösungen aufweisen, und zwar wegen der bekannten Unterschiede in der pharmakologischen Wirkung auf den Organismus. Das *l*-Adrenalin wirkt 13mal stärker zusammenziehend auf die Blutgefäße als das *d*-Adrenalin. Bedenkt man, daß die Grenzflächenspannung für die Leichtigkeit des Übertrittes einer Substanz von einer Phase zur anderen und damit für die Resorptionsgeschwindigkeit durch die optisch aktive Zellwand maßgebend ist, so kann man die beobachteten Unterschiede der Emulgierungsfähigkeiten als ein in vitro Modell für die verschiedene pharmakologische Wirksamkeit der Adrenalin-Antipoden ansehen.

Das verwandte *d*- und *l*-Pinen wurde aus rechts- bzw. linksdrehendem Terpent⁴⁾ erhalten, indem es mit Lauge ausgeschüttelt und in CO₂-Atmosphäre sorgfältig die Fraktion 156° aufgefangen wurde. Die spezifische Drehung für das *d*-Pinen betrug +38,0°, für das *l*-Pinen

—33,0°. Es ist bei diesen Stoffen schwierig, den Nachweis zu erbringen, daß es sich um reine Antipoden handelt, welche nicht etwa in ungleichem Grade durch aktives β -Pinen verunreinigt sind, obwohl dieses in Betracht des Kontrollversuches (unter 21) nicht wahrscheinlich erscheint. Daher ist der in der Tabelle I unter 22 angeführte Versuch vielleicht nur zum Teil auf die hier beschriebenen Unterschiede im Verhalten der Antipoden zurückzuführen, ein anderer Teil des Effektes könnte durch Valenzisomere bedingt sein. Dieser Vorbehalt betrifft natürlich nicht die unter 4, 5, 9 und 10 angeführten Versuche, bei denen das *d*- oder *l*-Pinen mit anderen reinen Antipoden verglichen wurde.

3. Spaltungsversuche.

Die Tatsache, daß die Grenzflächenspannungen von Antipoden gegenüber einer optisch aktiven Phase sich in ihren Werten unterscheiden, legt den Gedanken nahe, eine Trennung eines Antipodengemisches durch die Oberflächenwirkung von optisch aktiven Flüssigkeiten zu versuchen. Denn die ungleiche Anhäufung von Anti-

⁴⁾ Wir möchten der pharmazeutischen Firma K. Dambergis (Athen) für die freundliche Überlassung von *l*-Terpentin auch hier bestens danken.

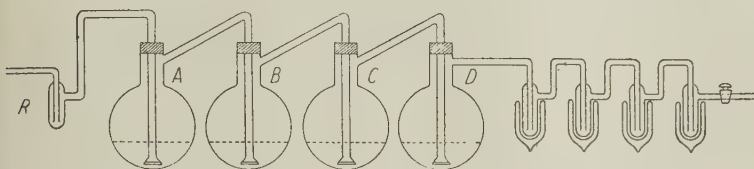


Fig. 2

poden an der Oberfläche, bzw. ihr verschieden starkes Festhaften an derselben, würde eine ungleiche Abtrennungsgeschwindigkeit von der optisch aktiven Unterlage bedingen, welche zu einer mehr oder minder großen Trennung der Links- und Rechtskomponente führen würde. Zu diesem Zwecke haben wir eine Reihe von racemischen Substanzen, die kapillaraktiv und leichtflüchtig sind, wie *d-l*-Kamphen, *d-l*-Kampfer, *d-l-a*-Brompropionsäureäthylester, *d-l*-Terpinol sowie eine inaktive Mischung aus *d*- und *l*-Pinen in der in Fig. 2 skizzierten Apparatur, einer Spaltung unterworfen.

In die großen Glaskolben *A*, *B*, *C*, *D*, welche mit der optisch aktiven Lösung beschickt werden, tauchen Glasfilter von ziemlich enger Porenweite ein. Daran sind Gasfallen, welche mit einem indifferenten Lösungsmittel, wie Toluol oder CCl_4 , gefüllt sind und auf -20° gehalten werden, angeschlossen. Das Razemat befindet sich in einer Gasfalle *R*, die auf einer etwas höheren Temperatur ($40\text{--}50^\circ$) gehalten wird. Als optisch aktive Lösungen kamen eine 0,5proz. Gelatine-, eine 10proz. Tannin- sowie eine 20proz. Traubenzucker- und eine 1proz. Leuzinlösung zur An-

wendung. Die ersten zwei aus lyophilen Kolloiden bestehenden Lösungen schäumen ziemlich stark und schaffen somit die zum Nachweis eines Effektes nötige große Oberfläche. Im Falle der Traubenzucker- und Leuzinlösung, welche nicht schäumen, wurden die runden Glaskolben durch drei 50 cm hohe Glasröhren, die mit Lösung gefüllt sind, ersetzt. Man leitet Luft oder CO_2 durch das Razemat ein, welches langsam verdampft, und nachdem es in feiner Verteilung durch die Glasfilter und die aktiven Lösungen passiert, im Lösungsmittel der Gasfallen bei der tiefen Temperatur absorbiert wird. Nach Verlauf von 1 bis 3 Stunden, je nach der Flüchtigkeit des Razemates, wird der Inhalt der Gasfallen im Polarisationsapparat auf sein optisches Drehvermögen untersucht. Andererseits wird der Inhalt der einzelnen Glaskolben mit Toluol ausgeschüttelt, und die Toluollösungen nach dem Einengen gesondert im Polarisationsapparat untersucht. Da die Meßgenauigkeit im Polarisationsapparat $0,01^\circ$ betrug, wäre, bei einem durchschnittlichen spezifischen optischen Drehungsvermögen der angewandten Substanzen von 35° , eine Mengenverschiebung der Antipoden von weniger als 1 pro Mille nachweisbar.

Es wurden schwache, jedoch durchaus reproduzierbare, außerhalb der Meßfehler liegende Drehungen beobachtet, die in der Tabelle II zusammengestellt sind.

Tabelle II.

Razemat	Optisch aktive Lösung	Drehung in den Gasfallen	Drehung in den Kolben
<i>d-l-a</i> -Brompropionsäureäthylester	Gelatine	$-0,02^\circ$	$+0,07^\circ$
<i>d-l</i> -Kamphen	Gelatine	$+0,04^\circ$	$-0,05^\circ$
<i>d-l</i> -Kamphen	Tannin	0,00	0,00
<i>d-l</i> -Kampfer	Gelatinelösung	$-0,03^\circ$	$+0,02^\circ$
<i>d-l</i> -Kamphen	20proz. Traubenzucker	$-0,03^\circ$	—
<i>d-l</i> -Kamphen	1proz. <i>l</i> -Leuzin	0,00	0,00
<i>d-l</i> -Pinen	Gelatinelösung	$-0,18^\circ$	$+0,20^\circ$
<i>d-l</i> -Terpineol	Gelatinelösung	$-0,06^\circ$	$+0,11^\circ$

Die angegebenen Drehungen für Pinen gelten für inaktive Mischungen, welche aus *d*- und *l*-Pinen hergestellt wurden und welche gleiche Oberflächenspannung gegen Wasser zeigten. Diese Mischungen wurden, in Anbetracht der oben geäußerten Bedenken für das Pinen, in der gleichen Apparatur mit reinem Wasser, an Stelle der aktiven Lösung, derselben Behandlung unterworfen und dabei keinerlei Anzeichen einer optischen Aktivität gefunden.

Durch Vereinigen der Fraktionen aus verschiedenen Versuchen und Einengen auf ein kleines Volumen wurden im Falle des Pinens Drehungen von $-2,00^\circ$ bzw. $+1,50^\circ$ gefunden.

Daß die beobachteten Drehungen auf einer Trennung der Antipoden durch ungleiche Abtrennungsgeschwindigkeiten von der aktiven Oberfläche und nicht etwa einer Spaltung im Sinne der bisher bekannten asymmetrischen Reaktionen beruhen, geht aus der Tatsache hervor, daß keinerlei Reaktion zwischen den Antipoden und der aktiven Lösung stattfindet, und daß beide Antipoden an verschiedenen Stellen der Apparatur intakt vorgefunden werden. Der optisch aktiven Oberfläche kommt die entscheidende Rolle bei der Spaltung zu, wie es durch einen Versuch bekräftigt wurde, bei welchem eine Zugabe von Na-oleat in einer Menge von 0,1 Proz. zu der

optisch aktiven Lösung die beobachteten Trennungen auf Null herabdrückt. Dies ist so zu deuten, daß das kapillarakktiv viel wirksamere Natriumoleat die Flüssigkeitsoberfläche durch seine starke Anhäufung blockiert, sie zu einer optisch inaktiven verwandelt und somit den Mechanismus der Trennung nicht zur Wirkung kommen läßt.

4. Zusammenfassung.

Durch die mitgeteilten Versuche wird gezeigt, daß optisch aktive Antipoden von kapillar aktiven Substanzen, sich in verschiedenem Grade an optisch aktiven Flüssigkeitsoberflächen ansammeln und dadurch verschiedene Grenzflächenspannungen und verschiedene Emulgierungstendenzen der beiden Phasen bedingen. Aus

dieser Tatsache folgt dann eine ungleiche Abtrennungsgeschwindigkeit der beiden Antipoden von der optisch aktiven Flüssigkeitsoberfläche, welche zu einer Spaltung von kapillaraktiven Razematen ausgenutzt wird.

Die bekannten pharmakologischen Unterschiede im Verhalten von Antipoden auf den Organismus, wie z. B. die stärkere Wirkung des *l*-Adrenalins im Vergleich zu der *d*-Form, der verschiedene Geruch und Geschmack mancher Antipoden, werden in Beziehung gesetzt zu den beschriebenen Emulgierungsversuchen und sind gewiß zum Teil durch die Unterschiede der Grenzflächenspannungen und somit der Resorptionsgeschwindigkeiten der Antipoden gegenüber der aus optisch aktivem Material aufgebauten Zellwand bedingt.

Aus dem Institut für anorganische Chemie der Universität Sofia (Bulgarien).

Der disperse Bau der festen Systeme und seine thermodynamische Begründung, XVI.

Von D. Balarew (Sofia, Bulgarien). (Eingegangen am 22. Juni 1943)

Zusammenfassende Arbeit.

Nach dem Erscheinen meines Buches über den dispersen Bau der festen Systeme habe ich in mehr als 30 Veröffentlichungen meine Theorie über den Bau der Realkristallsysteme als Verwachsungskonglomerate experimentell und theoretisch weiter bestätigt und entsprechend entwickelt. Der Zweck dieser Arbeit ist die Zusammenfassung der Ergebnisse meiner letzten Veröffentlichungen und ihre Erweiterung in bestimmten Beziehungen. Nur zur Ergänzung werde ich auch einige meiner älteren Ergebnisse und Behauptungen dabei kurz erwähnen.

1. Die neueren Tatsachen, die meine Annahme bestätigen, daß der disperse Bau der Realkristallsysteme unvermeidlich ist, sind mehr als 30. Bevor aber diese Tatsachen systematisiert werden, möchte ich manche Seiten meiner Theorie in ihren letzten Entwicklungen und wichtigeren experimentellen Bestätigungen kurz skizzieren.

1. Meine Behauptung, daß bei Erhöhung der Temperatur zuerst eine Erweichung der oberflächlich liegenden Bestandteile der Realkristallsysteme — der festen Bindungen, der Ecken, der Kanten und der Oberflächen¹⁾ — stattfindet, ist durch viele meiner Ergebnisse bestätigt, aber besonders dadurch, daß zwischen dem Zusammenbacken eines Kristallpulvers und der Erweichung eines Realkristallsystems in der Nähe der Schmelztemperatur ein genetischer Zusammenhang besteht²⁾.

2. Die Verunreinigung und der glasähnliche Bau der oberflächlich liegenden Bestandteile sind genetisch miteinander verknüpft³⁾ und ergänzen sich auf eine solche Art und Weise, daß sich dabei das Gleichgewicht zwischen dem Kristall und seiner Umgebung realisieren kann.

Die oberflächlich liegenden Bestandteile und ihre nähere Umgebung stellen — bedingt angenommen — Verbindungen, von anderem Bau und Zusammensetzung dar als die Verbindung des Inneren der Elementarkriställchen. Diese Verbindungen stehen ihrerseits im Gleichgewicht miteinander. Bei Veränderung der Bedingungen, z. B. der Temperatur, wird das Gleichgewicht nach der einen oder der anderen Richtung verschoben, dadurch erleidet das ganze System als Verwachsungskonglomerat entsprechende Veränderungen. Durch diese ununterbrochen ineinander übergehenden Verbindungen realisiert sich nämlich das Gleichgewicht zwischen dem Kristall und seiner Umgebung.

3. Falls unter Adsorption die Veränderungen an der Grenzfläche zweier Phasen bezeichnet werden, so müssen wir bei einem glasartigen Bau derselben im Falle: Fest-Gas bzw. Fest-flüssig vier Arten von Adsorptionen unterscheiden⁴⁾.

Falls es sich um eine Adsorption in dem Kristallgitter der Elementarkriställchen handelt — siehe Fig. 1 — sprechen wir von einer Adsorption nach Innen. Falls es sich um eine Adsorption auf dem Kristallgitter einzelner Elementarkriställchen

¹⁾ D. Balarew, Kolloid-Beih. 51, 127 (1940).

²⁾ D. Balarew und N. Kolarow, Kolloid-Z. 101, 277 (1942).

³⁾ D. Balarew, Der disperse Bau der festen Systeme (Dresden und Leipzig 1939), 178.

⁴⁾ D. Balarew, Z. analyt. Chem. 120, 400 (1940).

handelt, sprechen wir von einer Adsorption nach außen. In Wirklichkeit gehen diese beiden Arten von Adsorptionen ununterbrochen ineinander über.

Falls es sich um die in das Innere eines Verwachsungskonglomerats (Makrokristall, Skelett oder amorphe Masse) adsorbierten z. B. Salze — nach innen und nach außen — handelt, so sprechen wir von innerlich adsorbierten oder eingeschlossenen Salzen. Falls es sich um die z. B. Salze auf der äußeren Oberfläche bzw. in den oberflächlich liegenden Teilen dieses Verwachsungskonglomerates — Makrokristall, Skelett oder amorphe Masse — handelt, sprechen wir von äußerlich adsorbierten Salzen.



Fig. 1

4. Das Aufbauen eines Salzes in den oberflächlich liegenden Bestandteilen eines anderen Salzes wird genügend spezifisch für jedes Paar von Salzen sein, da, wie wir gesehen haben und wie es zweifellos ist, diese Bestandteile ein System von anderen „Verbindungen“ darstellen, die nur teilweise das Verhalten der Grundverbindung — die Verbindung des Inneren der Elementarkriställchen — besitzen.

Das Einschließen eines Salzes in ein anderes ist also streng genommen eine allgemeine Erscheinung, die bei entsprechender Methode von einer bestimmten Grenze an meßbar erscheint. Tatsächlich haben die Untersuchungen in meinem Institut gezeigt, daß sich alle Salze analytisch (chemisch) meßbar in den NH_4Cl -Kristallen einschließen; aber nur bei manchen z. B. FeCl_3 , CoCl_3 , NiCl_2 usw. ist diese Einschließung bedeutend⁵⁾.

Beim Aufbauen von organischen Farbstoffen in NaCl -, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ - und $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ -Kristalle haben wir auch eine Art von innerer Adsorption⁶⁾, aber der kolloiden Teilchen der organischen Farbstoffe. Für die Adsorption werden auch in diesem Falle zweifellos die Abstände bestimmter Bestandteile beider Kristallgitter von Bedeutung sein⁷⁾.

5. Das Wesen der Übertragung der Oberflächenstörungen tief in das Innere der Realkristallsysteme liegt in der Veränderung der Zusammensetzung der oberflächlich liegenden Bestandteile und in der Auflösung der neuentstehenden Verbindungen an den sich berührenden Stellen in den übrigen solchen Bestandteilen⁸⁾.

6. Ich habe festgestellt, daß jeder einmal formierte Kristallkeim bzw. Verwachsungskon-

glomerat bei genügend veränderten Bedingungen so fortwächst wie er bereits formiert ist^{8a)}. Diese Tatsache erklärt sich folgenderweise.

Der Einfachheit halber nehmen wir an, daß der Kristallkeim nur aus zwei verwachsenen Elementarkriställchen besteht, und die Stelle der Verwachsung — die feste Bindung — bestimmten Bau, Zusammensetzung und Verunreinigung besitzt, da einer bestimmten Art und Weise des Verwachsens eine bestimmte „Zusammensetzung“ der festen Bindungen entspricht und umgekehrt. Damit die beiden verwachsenen Elementarkriställchen als Kriställchen mit Kanten und Ecken existieren, müßten alle ihre Ecken (und Kanten) eine Zusammensetzung besitzen, wie oder fast wie die Zusammensetzung der bereits formierten festen Bindungen. Diese Ausgleichung realisiert sich dank der Übertragung (Abschnitte I, Punkt 5).

Falls also die festen Bindungen der spontan formierten Kristallkeime, bzw. Verwachsungen, z. B. von NH_4Cl frei von z. B. CuCl_2 sind, so werden alle anderen Ecken der beiden Elementarkriställchen frei von diesem Salz sein und also die ganzen NH_4Cl -Makrokristalle farblos auskristallisieren. Falls aber die festen Bindungen anderer spontan formierter Kristallkeime, bzw. Verwachsungen bedeutende Mengen von CuCl_2 enthalten — dank der entsprechenden Art und Weise der Verwachsung — so werden sich auch auf alle anderen Ecken CuCl_2 aufhäufen und die ganzen Makrokristalle als grün gefärbt auskristallisieren.

Es wurde von mir die Verunreinigung mancher Salzkristallsysteme durch andere Salze weiter verfolgt^{8b)}.

II. Die neuen Beweise, daß der disperse Bau der Realkristallsysteme thermodynamische Grundlagen hat, teilen sich in folgende Arten.

1. Durch indirektes Messen der Änderung der Dampfspannung eines Kristallpulvers von miteinander zusammengebackenen Teilchen konnte ich beweisen, daß die Kurve: Korngröße/Dampfspannung um 2μ ein Minimum besitzt, an dem das thermodynamische Gleichgewicht des Systems liegt⁹⁾.

Die Anwendbarkeit der von mir gebrachten Arbeitsmethode wurde besonders stark durch die Ergebnisse von N. Kolarow¹⁰⁾ bestätigt, der gezeigt hat, daß in den Fällen, in denen die Kristallpulver eine polymorphe Umwandlung erleiden, das in Frage kommende Minimum verschwindet.

^{8a)} D. Balarew, Der disperse Bau der festen Systeme (Dresden und Leipzig 1939) 84.

^{8b)} D. Balarew, Z. anal. Chem. 118, 411; 120, 393 (1940); 122, 289 (1941).

⁹⁾ D. Balarew, Kolloid-Z. 97, 303 (1941).

¹⁰⁾ N. Kolarow, Kolloid-Z. 90, 294 (1940).

⁵⁾ B. Srebrow, Kolloid-Z. 58, 298 (1932).

⁶⁾ D. Balarew, Kolloid-Beih. 33, 310 (1931).

⁷⁾ A. Neuhaus, Angew. Chem. 54, 527 (1941).

⁸⁾ D. Balarew und M. Nikolow, Kolloid-Z.

2. Durch genaue Untersuchungen der Peptisierung der anisotropen BaSO_4 -Prismen bei langem Auswaschen wurde gezeigt, daß einerseits der Prozeß der Peptisierung von einem Übergang der anisotropen in isotrope Bereiche ausgehen wird, und andererseits, daß der Prozeß des Auflösens der einzelnen Elementarkriställchen bei Dimensionen von $0,1 \mu$ aufhört. Da die Lösungsgeschwindigkeit des BaSO_4 in Wasser sehr groß ist, so sind die letzten Dimensionen die Gleichgewichtsdimensionen der freien, in einer wässrigen Lösung schwimmenden Elementarkriställchen¹¹.

Hierzu gehört auch meine Beobachtung, daß bei stärkerem Umschütteln eines frisch zerriebenen Kristallpulvers in Wasser zuerst eine Peptisierung der Pulverteilchen stattfindet¹².

E. Cohen hat meine vor 17 Jahren veröffentlichten Ergebnisse und Behauptungen über die Löslichkeit und Korngröße nach zwei verschiedenen Methoden bestätigt¹³.

3. Die Gleichgewichtsdimensionen der in einer wässrigen Lösung oder in einer Schmelze freischwimmenden und der z. B. zu einem Makrokristall verwachsenen Elementarkriställchen oder der in einem Pulver zusammengebackenen Teilchen sind also verschieden. Durch diese Verschiedenheit erhält auch die Tatsache eine Erklärung, daß der Prozeß des Schmelzens und Kristallisierens sprunghaft vor sich geht, d. h. daß es keinen ununterbrochenen Übergang der beiden Phasen um eine bestimmte Temperatur herum gibt¹⁴.

4. Ich habe gezeigt, daß die Löslichkeit des Gipses beim Auskristallisieren – von oben und beim Auflösen – von unten verschieden ist¹⁵. Alle Tatsachen um diese meine (mit N. Kolarow) Messungen, wie auch die von K. Spangenberg¹⁶ festgestellten analogen Tatsachen über die Löslichkeit der NaCl -Kristalle, kann man nur durch ein Aufwachsen und Auflösen der Gips- und im allgemein Realkristallsysteme Blöckchen nach Blöckchen¹⁷ und aus der Stabilität dieser Blöckchen (Elementarkriställchen) erklären.

5. Ich konnte nach ganz verschiedenen Methoden feststellen, daß bestimmte Veränderungen in einem Realkristallsystem umkehrbar sind.

Das ausgewählte Kristallsystem wurde nicht zu lange Zeit einigemal aufeinanderfolgend bei einer höheren und einer niedrigeren Temperatur

erhitzt, und es wurde festgestellt, daß sich sein Verhalten dabei umkehrbar verändert.

Es wurden folgende Eigenschaften der Realkristallsysteme untersucht:

- a) Die Dissoziationstemperatur¹⁸,
- b) das Emaniervermögen¹⁹,
- c) die Adsorptionsfähigkeit¹⁹,
- d) die Auflösungswärme²⁰,
- e) die Temperatur des Beginns der Thermolumineszenz²¹,
- f) die Geschwindigkeit der Reaktion: Fest/Gas²²,
- g) die katalytische Wirksamkeit²³,
- h) die Farbe²²,
- i) die Festigkeit²⁴,
- j) der Habitus der Skelette²²,
- k) die Härte²⁴,
- l) die elektrische Leitfähigkeit²⁴,
- m) das Zusammenbacken²⁵,
- n) die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen zwei festen Systemen⁸.
- o) Die Menge des bivalent gebundenen Wassers in den außerordentlich langsam re- und auskristallisierten Kristallen²⁶.

Die Umkehrbarkeit der Veränderungen bestimmter Eigenschaften eines Realkristallsystems ist der sichere Beweis, daß diese Veränderungen um einen Gleichgewichtszustand herum verlaufen.

Röntgenospektrographisch wurde festgestellt, daß bei nicht zu langem und nicht zu hohem Erhitzen eines Realkristallsystems praktisch keine Veränderungen in den Dimensionen der Elementarkriställchen auftreten. Bei gegebener Temperatur bleibt auch die Gitterkonstante konstant. Im übrigen kann man annehmen, daß alle soeben erwähnten Fälle der Umkehrbarkeit nur mit der Veränderung in den oberflächlich liegenden Bestandteilen des Realkristallsystems, d. h. mit der Veränderung der Orientierung der Elementarkriställchen, des Baues und der Zusammensetzung der festen Bindungen, der Veränderung in dem Bau und Zusammensetzung der Kanten und der Ecken, der Verteilung der Verunreinigung in den Kanten, den Ecken und den Oberflächen verknüpft ist.

Einfache Berechnungen zeigen, daß die soeben erwähnten Veränderungen von einem bedeutenden thermischen Effekt begleitet sind²⁶.

Meine Beobachtung, daß die Form der

¹¹ D. Balarew, Kolloid-Z. 96, 19; 97, 300 (1941).

¹² D. Balarew, Kolloid-Z. 66, 51 (1934).

¹³ E. Cohen und I. I. A. Blekkinh jr., Z. physik. Chem., Abt. A 186, 257 (1940).

¹⁴ D. Balarew, Kolloid-Z. 99, 157 (1942).

¹⁵ D. Balarew und N. Kolarow, Z. Kristallogr. (A) 100, 467 (1938); 101, 156 (1939); 103, 186 (1940); 104, 228 (1942).

¹⁶ K. Spangenberg, Z. Kristallogr. (A) 103, 189 (1941).

¹⁷ D. Balarew, Kolloid-Z. 99, 74 (1942).

¹⁸ D. Balarew, Kolloid-Z. 88, 161 (1939).

¹⁹ D. Balarew, Kolloid-Z. 92, 179 (1940).

²⁰ D. Balarew, Kolloid-Z. 88, 288 (1939).

²¹ D. Balarew, Kolloid-Z. 103, 226 (1943).

²² D. Balarew, Kolloid-Z. 103, 222 (1943).

²³ D. Balarew, Kolloid-Z. 99, 75 (1942).

²⁴ D. Balarew, Kolloid-Z. 104, 78 (1943).

²⁵ N. Kolarow, Kolloid-Z. 102, 144 (1943).

²⁶ D. Balarew, Kolloid-Z. 99, 77 (1942).

Skelette sich umkehrbar verändert, verwirft die heutige allgemeine Annahme, daß bei höherem und niedrigerem Erhitzen eine Veränderung der Kristallbaufehler stattfindet, die im thermodynamischen Gleichgewicht miteinander stehen²⁷⁾. Meine mikroskopischen Beobachtungen zeigen auf eine zweifellose Weise, daß dabei tatsächlich eine Veränderung in der Orientierung der verwachsenen Elementarkriställchen stattfindet.

6. Wie ich in einer speziellen Arbeit gezeigt habe²⁸⁾, ist ein Gleichgewicht zwischen einer Makrokristallform und ihrer Umgebung nur dann möglich, falls das System ein Verwachsungskonglomerat darstellt, und falls die Elementarkriställchen desselben an allen ihren Mikroteilen gleiche Dampfspannung besitzen.

Ein thermodynamisches Gleichgewicht in einem heterogenen System ist nur dann möglich, falls alle Mikroteile der Grenzfläche gleichgültig für das Gleichgewicht sind.

Die Formierung und die Existenz von mit verschiedenen Flächen begrenzten Kristallformen stellt im übrigen einen anderen, selbständigen Beweis dar, daß die Realkristallssysteme Verwachsungskonglomerate sind, und daß dieser Bau thermodynamische Grundlagen besitzt.

7. Endlich habe ich Ergebnisse über das Zersetzungspotential der AgNO_3 -Lösungen erhalten, die zeigen, daß bei der Vergrößerung der Dimensionen der Elementarkriställchen des durch Elektrolyse formierten frischen Ag-Niederschlagess dessen Löslichkeit durch ein Minimum geht^{28a)}.

Meine Annahme, daß der disperse Bau der Realkristallssysteme thermodynamische Grundlagen hat und also eine unvermeidliche Erscheinung ist, ist übrigens neuerdings auf mehr als 20 Arten von 7 verschiedenen Gruppen bewiesen. Dabei müssen wir einen Gleichgewichtszustand zwischen dem oberflächlich liegenden Bestandteil eines Verwachsungskonglomerates bei Behalten der Dimensionen der Elementarkriställchen desselben und einen wahren, letzten Gleichgewichtszustand eines Realkristallsystems, der sich in den meisten Fällen nur nach geologisch langer Zeit realisieren kann und bei dem auch die Gleichgewichtsdimensionen der Elementarkriställchen erreicht sind, unterscheiden^{28b)}.

III. Falls der disperse Bau der Realkristallssysteme thermodynamische Grundlagen hat, so müßten alle Kristalle Blöckchen nach Blöckchen aufwachsen. Nun erhebt sich die Frage, ob es Bedingungen gibt, bei denen ein ideal gebauter Makrokristall gebildet werden kann?

²⁷⁾ D. Balarew, Kolloid-Z. 99, 159 (1942).

²⁸⁾ D. Balarew, Zbl. Mineralogie (A) 1942, 57.

^{28a)} D. Balarew, Kolloid-Z. 101, 167 (1942);

104 im Druck.

^{28b)} D. Balarew, Kolloid-Z. 103, 228 (1943).

Nach dem Schema, durch welches ich meine Behauptung, daß das Gleichgewicht zwischen dem Kristall und seiner Umgebung bei dem dispersen Bau derselben vorliegt, theoretisch abgeleitet habe²⁹⁾, müssen tatsächlich die Gleichgewichtsdimensionen der freien Elementarkriställchen kleiner als die der verwachsenen sein. Bei den freien Elementarkriställchen stellen die Ecken und die Kanten verhältnismäßig ungesättigtere Bereiche vor als die festen Bindungen entsprechender Verwachsungskonglomerate. Die größere Ungesättigkeit der Ecken und Kanten wird eine Vertiefung der Kurve *b* verursachen, bei welcher sich das Minimum der Kurve: Dispersität/Dampfspannung zu den geringeren Dimensionen verschiebt.

Wir haben aber gesehen, daß die oberflächlich liegenden Bestandteile aller Realkristallssysteme verunreinigt sind, und daß diese Verunreinigung die Dampfspannung verschiedener Stellen dieser Bestandteile entsprechend verändert (s. Abschn. I, Punkt 2). Es ist übrigens nicht ausgeschlossen, daß bei bestimmten Verunreinigungen der oberflächlich liegenden Bestandteile eines Elementarkriställchens — frei oder auf einem Verwachsungskonglomerat verwachsen — das Minimum in der Kurve: Dispersität/Dampfspannung verschwindet. Ein ideal gebauter Makrokristall wird sich aber dabei nur dann formieren lassen, falls der Prozeß des Aufwachsens so langsam verläuft, daß sich die Verunreinigung der oberflächlich liegenden Bestandteile nur in engen Grenzen verändert.

Es ist klar, daß die Bedingungen der Formierung von ideal gebauten Makrokristallen zu eng sein müssen, und daß sie nur bei dem geologisch langsamen Wachsen aus einer wässrigen Lösung oder bei bedeutend langsamerem Wachsen des Kristallsystems im Laboratorium aus einer Schmelze realisiert werden könnte.

Unter allen übrigen Bedingungen der Formierung eines Kristalls wächst er als Verwachsungskonglomerat nach einem Schema, das ich ganz allgemein bereits gegeben habe.

Nach dem im Abschnitt II, Punkt 6 Gesagten, könnten dabei nur die Makrokristalle von dem regelmäßigen System als Idealgebäude im Gleichgewicht mit ihrer Umgebung stehen. Alle Makrokristalle von anderen Systemen unter allen Bedingungen können nur als Verwachsungskonglomerate existieren.

Und tatsächlich sind bis jetzt nur einzelne Exemplare von Diamanten und Steinsalzkristalle sicher als Idealgebäude beobachtet worden.

IV. Meine so sicher bewiesenen Annahmen von allgemeinstem Charakter, nämlich daß der

²⁹⁾ D. Balarew, Der disperse Bau der festen Systeme (Dresden und Leipzig 1939), 181.

disperse Bau aller Realkristallsysteme thermodynamische Grundlagen hat, wie auch die genauere Vorstellung, die ich dem Bau dieser Systeme gegeben habe, führen zu folgenden Behauptungen bzw. Erklärungen folgender Tatsachen.

1. Wenn ein Kristallsystem, das sich bei einer bestimmten Temperatur im Gleichgewicht befindet, auf eine andere Temperatur erhitzt wird, beginnt ein Prozeß der Rekristallisation, durch welchen zuerst die oberflächlich liegenden Bestandteile des Kristallsystems eine solche Veränderung erleiden, daß sie bei der neuen Temperatur im Gleichgewicht stehen. Die Versuche zeigen, daß dieser Übergang nicht unterbrochen im Sinne eines einfachen Weges verläuft, sondern das System geht durch einen intermediären Zustand, welchen ich „Durch-einanderkommen“ genannt habe^{29a)}.

Das in Frage kommende Durcheinanderkommen wurde von mir durch Verfolgen folgender Eigenschaften der Kristallsysteme beobachtet:

- a) Die Dissoziationstemperatur³⁰⁾,
- b) die Temperatur des Beginns der Thermolumineszenz³¹⁾,
- c) die Temperatur des Zusammenbackens²⁾,
- d) die Reaktionsgeschwindigkeit: Fest/Gas²²⁾,
- e) die Reaktionsgeschwindigkeit: Fest/Fest⁸⁾,
- f) die katalytische Wirksamkeit²⁴⁾,
- g) die Härte²⁴⁾,
- h) die elektrische Leitfähigkeit²⁴⁾.

Die Erklärung des Durcheinanderkommens ist folgende.

Wie wir gesehen haben, ist der Bau der oberflächlich liegenden Bestandteile eines Realkristallsystems unhomogen. Bei der Erhöhung und Erniedrigung der Temperatur müssen einerseits die verschiedenen Teile dieser Bestandteile verschieden weit von ihrem Bau und ihrer Zusammensetzung entfernt werden, andererseits werden die in Frage kommenden Veränderungen mit verschiedenen Geschwindigkeiten zu ihrem neuen „Gleichgewichtszustande“ kommen. Bei einem schnellen Erhöhen der Temperatur werden z. B. zuerst größere Veränderungen in den festen Bindungen bestimmter Realkristallsysteme eintreten im Vergleich zu den Veränderungen z. B. der Oberflächen. Diese großen Veränderungen werden einen höheren Druck des CO_2 in dem Gleichgewichtssystem: $\text{CaCO}_3 \cdot \text{CaO} \cdot \text{CO}_2$, eine Erniedrigung der Temperatur des Beginns der Thermolumineszenz, eine Vergrößerung der Reak-

tionsgeschwindigkeit in dem System: Fest / Gas usw. bestimmen. Erst bei längerem Erhitzen werden entsprechende Veränderungen in dem Bau und der Zusammensetzung der anderen oberflächlich liegenden Bestandteile des Systems stattfinden und im Zusammenhang damit eine Verkleinerung der bereits eingetretenen Veränderungen in den festen Bindungen.

Man muß übrigens annehmen, daß in den z. B. festen Bindungen eines schnell erhitzten Systems Veränderungen eintreten, durch die sich das System bis an den Gleichgewichtszustand nähert, der nicht nur den erhaltenen Dimensionen der Elementarkriställchen entspricht, sondern im Grenzfalle bei bestimmtem Bau und bestimmter Zusammensetzung auch anderen oberflächlich liegenden Bestandteilen des Systems.

Vom Standpunkte der soeben gegebenen Erklärung aus ist es genauer, die Bezeichnung „Durcheinanderkommen“ durch „intermediäre Aktivierung“ zu ersetzen.

Die Erscheinung der intermediären Aktivierung stellt acht Gruppen von neuen Beweisen dafür dar, daß der disperse Bau der Kristallsysteme thermodynamische Grundlagen hat.

2. Ich habe festgestellt, daß bei höherem und längerem Erhitzen der Realkristallsysteme auch irreversible Veränderungen stattfinden, einerseits durch die Entstehung von — am allgemeinsten gesagt — neuen Verwachsungen, andererseits durch die Veränderungen in den Dimensionen der Elementarkriställchen³²⁾.

Bei allen Realkristallsystemen findet bei ihrem ersten Erhitzen eine allmähliche Verringerung der Anzahl und der Stufe der echten Kristallbaufehler statt. Der Effekt dieser Korrekturen auf das von mir untersuchte Verhalten wird aber gering sein, darum ist von mir nirgends etwas von diesen Korrekturen erwähnt.

3. Vom Standpunkte meiner Theorie ist die Grundfrage der spontanen Kristallisation nicht nur auf die Größe des Kristallkeims, sondern auch auf den Bau dieses Keims beziehbar³³⁾.

Diese meine Behauptung wurde einerseits von mir experimentell bestätigt, andererseits wird sie von folgender seit langem bekannten Tatsache gestützt.

Nach der Gibbs-Thompsonschen Gleichung muß die Löslichkeit eines Kriställchens von seinen Dimensionen abhängen. Eine z. B. 20 proz. übersättigte Lösung kann — in bezug auf die normale Löslichkeit des Gipses — im Gleichgewicht mit einem ca. $0,2\mu$ großen Gipskriställchen stehen. Falls das Problem der spontanen Kristallisation nur eine Frage der Dimensionen wäre, so müßten alle in 20proz. über-

^{29a)} In einer meiner früheren Arbeiten ist bei der Deutschbearbeitung des Textes von der Schriftleitung der Ausdruck „Durcheinanderkommen“ mit dem Ausdruck „Durcheinanderbringen“ ersetzt worden, in einer anderen Arbeit — mit dem Ausdruck „Durchdringung“.

³⁰⁾ D. Balarew, Kolloid-Z. 88, 166 (1939).

³¹⁾ D. Balarew, Kolloid-Z. 99, 291 (1942).

³²⁾ D. Balarew, Kolloid-Z. 103, 225 (1943).

³³⁾ D. Balarew, Kolloid-Z. 101, 50 (1942).

sättigter Lösung entstehenden Kristallkeime, die kleiner als die mit denselben Dimensionen sind, sich in der Lösung auflösen. Vor der spontanen Auskristallisierung muß die übersättigte Lösung übrigens stark trübe sein, dank der spontanen Formierung und Auflösung einer großen Anzahl von Kristallkeimen, die kleiner als $0,2\mu$ sind. Man entdeckt aber sogar nephelometrisch keine Vergrößerung der Trübung der übersättigten Lösungen vor ihrem spontanen Auskristallisieren.

4. Durch meine Untersuchungen überhaupt über den Bau der Realkristallsysteme und speziell durch Untersuchung des Grauglühens derselben konnte ich der Thermo-, Tribo- und Kristalloluminiszenz eine neue Erklärung geben.

Alle diese drei Arten von kalten Luminiszenzen stehen an erster Stelle im Zusammenhang mit dem Gleichgewichtszustande der Kristallsysteme, andererseits nehmen bei allen an erster Stelle die oberflächlich liegenden Bestandteile der Realkristallsysteme teil.

Von meinem Standpunkte aus stellt das Grauglühn in der Tat eine Thermoluminiszenz dar³⁴).

Die Thermoluminiszenz muß auch bei Temperaturveränderungen von der gewöhnlichen an beginnen, aber dabei glühn grau nur einzelne, beweglicher gebundene Bausteine der oberflächlich liegenden Bestandteile nach dem ersten und zweiten Grenzfall³¹), weshalb die Luminiszenz unnachweisbar bleibt. Erst bei einer Temperatur, bei welcher die Anzahl und die Stufe der strahlenden Bausteine der oberflächlich liegenden Bestandteile genügend groß bzw. stark werden, beginnt je nach der Beobachtungsmethode und der Meßgenauigkeit die Thermoluminiszenz.

Die Kristalloluminiszenz steht im Zusammenhang mit dem Übergang der frischen zu alten — unter vorliegenden Bedingungen — Realkristallsystemen. Dieser Übergang ist von einer Verminderung der oberflächlich liegenden Bestandteile des Systems begleitet, von einem Übergang der mehr ungesättigten koordinativen Verbindungen in weniger ungesättigte, und umgekehrt, indem aber die allgemeine Ungesättigkeit des ganzen Systems sich vermindert.

Von diesem Standpunkte aus werden wir bei allen Fällungen Strahlungen haben, die aber nur bei manchen Niederschlägen unter gegebenen Grenzen der Bedingungen nachweisbar sind.

Durch spezielle Versuche konnte ich zeigen, daß die Triboluminiszenz eine Art von Thermoluminiszenz ist, d. h., daß die Ursache dieser Luminiszenz dieselbe ist wie die der Kristalloluminiszenz.

Die Rolle bestimmter Verunreinigungen bei allen kalten Luminiszenzen ist klar. Die Rolle

der Wasserdämpfe bzw. des Wassers auf die Geschwindigkeit des Alterns eines frisch zerriebenen Kristallpulvers ist auch klar³⁵).

Die Thermo-, Kristallo- und Triboluminiszenz stellen von meinem Standpunkte aus eine Art von Chemoluminiszenz dar. Diese drei Arten von kalten Luminiszenzen sind mit der Veränderung in den Realkristallsystemen bei dem Nähern an den entsprechenden Gleichgewichtszustand verbunden, das immer mit Veränderungen in ihren oberflächlich liegenden Bestandteilen beginnt.

5. Das im vorherigen Abschnitt Gesagte bezieht sich in entsprechendem Sinne, auch auf die Phosphoreszenz und Fluoreszenz.

Die beiden Erscheinungen stehen im Zusammenhang mit dem Bau und der Zusammensetzung der oberflächlich liegenden Bestandteile des Systems. Der unhomogene Bau der letzteren bewirkt, daß bei verschiedenen Verunreinigungen und verschiedenem Behandeln, z. B. Erhitzen der Kristallsysteme, eine Emission von Licht verschiedener Wellenlänge stattfindet.

Die Erscheinungen der Phosphoreszenz und Fluoreszenz sind von meinem Standpunkte aus auch eine Art von Grauglühn bzw. Chemoluminiszenz analog der Thermo-, Kristallo- und Triboluminiszenz. In diesem Falle werden jedoch die entsprechenden Veränderungen — Energieanreicherung — der oberflächlich liegenden Bestandteile von der von außen kommenden Strahlenenergie hervorgerufen. Bei der Rückkehr zu ihrem „Gleichgewichtszustande“ strahlen — phosphoreszieren bzw. fluoreszieren — die so erregten oberflächlich liegenden Bestandteile.

6. Die Formierung von Vizinalflächen kann man vom Standpunkt meiner Theorie aus erklären^{35a}). Die Existenz dieser Flächen führt uns dazu, anzunehmen, daß die Veränderungen im Bau und in der Zusammensetzung der festen Bindungen, z. B. in einem CaF_2 -Makrokristall, unter gegebenen Bedingungen etwa stöchiometrisch verlaufen. Die festen Bindungen stellen ein System von koordinativen Verbindungen dar, die ineinander übergehen und miteinander im Gleichgewicht stehen. Das Streben nach dem der vorliegenden Bedingung entsprechenden Gleichgewichtszustande dieser festen Bindungen erlaubt die Formierung von Vizinalflächen.

7. Beim Schmelzen eines Realkristallsystems findet eine Art von Peptisierung statt unter Freiwerden der Elementarkriställchen des Systems. Da die so befreiten in der Schmelze schwimmenden Elementarkriställchen ihre Gleichgewichtsdimensionen besitzen, so ist es erklärlich, warum oberhalb der Schmelztemperatur in der

³⁵) D. Balarew, Kolloid-Beih. 33, 297 (1931).

^{35a}) D. Balarew, Z. Kristallogr. (A) 93, 218 (1936).

³⁴) D. Balarew, Kolloid-Beih. 51, 135 (1940).

Schmelze Kristallkeime noch vorhanden sein können³⁶⁾. Die Fortexistenz dieser Kriställchen ist viel so mehr zu erwarten, als alle Realkristallsysteme verunreinigt sind und diese Verunreinigungen eine besondere Rolle bei der Formierung und Existenz der Verwachsungskonglomerate spielen.

8. Bei der Durchlässigkeit bestimmter Realkristallsysteme für bestimmte Salze bzw. Ionen muß der „sekundäre“ Bau des Kristallsystems eine besonders große Rolle spielen³⁷⁾.

9. Meine Ergebnisse, daß die Kurve: Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Ag-Plättchen und J_2 -Dämpfen/Temperatur³⁸⁾ bereits bei ca. 90° ihren normalen Gang verändert und durch ein Minimum geht, kann dadurch erklärt werden, daß die Ag-J-Schicht nicht molekular aufwächst, wie man bis jetzt annahm, sondern durch spontane Entstehung von einzelnen Kristallkeimen, die sich dank ihrer kleinen Dimensionen nicht bei 137° bzw. 145,5°, sondern bei einer niedrigeren Temperatur polymorph umwandeln. Falls die Ag-J-Schicht im allgemeinen molekular gebaut wäre, so müßte bei der polymorphen Umwandlung die Durchlässigkeit dieser Schicht steigen und die Kurve: Reaktionsgeschwindigkeit/Temperatur durch ein Maximum gehen. Falls aber dieselben Schichten eine Gelstruktur hätten, so müßte sich die Durchlässigkeit der Schicht bei der polymorphen Umwandlung dank dem stärkeren und weitgehenden Zusammenbacken der einzelnen Elementarkriställchen vermindern und die Kurve: Reaktionsgeschwindigkeit/Temperatur durch ein Minimum gehen.

Es wurde also einerseits ein neuer experimenteller Beweis gefunden, daß sich die kleineren Kriställchen bei einer niedrigeren Temperatur polymorph umwandeln, als dies thermodynamisch erwartet wird, andererseits, daß das Aufwachsen der Kristallschicht bei der Reaktion: Kristall/Gas Blöckchen auf Blöckchen erfolgt.

10. In meiner Antwort auf die Frage von W. Kleber³⁹⁾, wie man von meinem Standpunkte aus die Existenz, z. B. von ca. 182 Kristallformen von Kalkspat innerhalb von 10 wichtigen Zonen erklären kann, habe ich geantwortet, daß die Mannigfaltigkeit einerseits von den Formen der Elementarkriställchen und andererseits von der Art und Weise des Verwachsens der letzteren bestimmt wird²⁸⁾. Dazu kommt aber auch die Möglichkeit, daß in manchen Fällen in der gleichen zusammengesetzten Form die Dimensionen der Elementarkriställchen verschieden groß sein können.

Bei einer folgerichtigen und regelmäßigen Veränderung der Dimensionen der Elementarkriställchen eines Verwachsungskonglomerats könnten tatsächlich die Kristallformen der so formierten Verwachsungskonglomerate genügend vergrößert werden.

11. Ich habe auf Grund meiner Theorie eine neue Erklärung des Problems der aktiven Stellen²⁸⁾, des Zusammenbackens der Kristallpulver beim Erhitzen²⁾ und des Verlaufs der Reaktionen in festem Zustande⁸⁾ gegeben.

V. Endlich nachdem ich gezeigt habe, daß bei dem Arbeiten mit idealgebauten und vollkommen idealisierten Kristallen man einerseits von zwei theoretischen Unmöglichkeiten ausgeht⁴⁰⁾ und andererseits, daß man dabei bis zu keinen sicheren Ergebnissen gekommen ist⁴¹⁾, konnte ich durch spezielle Untersuchungen die Möglichkeit eines Wachsens des Kristalls „Blöckchen nach Blöckchen“ direkt beweisen, nämlich nachdem ich mikroskopisch beobachtet habe, daß auch genügend große anisotrope Makrokristalle aus mikroskopisch sichtbaren Kristallteilchen formiert sein können⁴²⁾.

* * *

Nach allem in dieser zusammenfassenden Arbeit Skizzierten, glaube ich, daß es klar ist, daß ganz allgemein die ganze Physik und die ganze Chemie der Kristallsysteme vom Standpunkte meiner Theorie aus von neuem untersucht und erklärt werden muß.

Zusammenfassung.

In vorliegender Arbeit sind die Ergebnisse meiner Untersuchungen nach dem Erscheinen meines Buches systematisch zusammengefaßt und durch manche neuen Folgerungen ergänzt.

Alle meine in Frage kommenden Untersuchungen beziehen sich fast ausschließlich auf Fragen des Gleichgewichts zwischen dem Kristall und seiner Umgebung und also auch auf die Frage des Kristallwachstums. Ich konnte dabei mit mehr als 30 verschiedenen Arten von 8 verschiedenen Gruppen von Methoden beweisen, daß der Verwachsungskonglomeratbau der Realkristallsysteme thermodynamische Grundlagen hat.

In einem besonderen Abschnitt werden die von mir gezogenen neuen Folgerungen auf Grund meiner Theorie systematisiert.

Um dem Leser den Einblick zu erleichtern, habe ich in einem speziellen Abschnitt am Anfang der Arbeit eine Aufstellung der neuentwickelten Teile meiner Theorie gegeben.

³⁶⁾ D. Balarew, Z. d. Kristallogr. 93, 180 (1936).

³⁷⁾ D. Balarew, Kolloid-Beih. 37, 198 (1932).

³⁸⁾ D. Balarew, Kolloid-Z. 101, 49 (1942).

³⁹⁾ D. Balarew, Kolloid-Beih. 52, 45 (1940).

⁴⁰⁾ D. Balarew, K.-Z. 96, 23 (1941); 98, 43 (1942).

⁴¹⁾ D. Balarew, Zbl. Mineral. (A) 1941, 228; 1942, 187, 232; Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont.; Monatsh. 1943, Abt. A 86.

⁴²⁾ D. Balarew, Kolloid-Beih. 53, 377 (1941).

Mitteilung aus dem Laboratorium für Elektronenoptik der Siemens & Halske AG., Berlin-Siemensstadt, und dem Institut für theoretische Physik der deutschen Karls-Universität und Technischen Hochschule in Prag.

Über die Temperaturerhöhung der Objekte im Übermikroskop.*)

Von Bodo von Borries und Walter Glaser.

(Eingegangen am 21. Dezember 1943)

In der Objektebene des Übermikroskops durchsetzt der Elektronenstrahl in den meisten Fällen eine dünne Haut aus Zaponlack oder Aluminiumoxyd, die auf einer ebenen Blende mit zentrischem, sehr kleinem Loch aufgezogen ist. Handelt es sich um die Untersuchung einzelner Partikel, z. B. Kolloide, Bakterien oder Virus, so dient die Haut als Trägerfilm; im Falle der Untersuchung einer Oberfläche mittels Abziehhaut stellt die Folie, der die charakteristischen Formen eingeprägt sind, selbst das Objekt dar. Einen ersten Anhalt über die Temperaturerhöhung des Objektes im Übermikroskop erhält man für beide Fälle, wenn man zunächst den idealisierten Fall betrachtet, daß das Objekt nur aus einem, sich über die ganze Bohrung der Objektblende erstreckenden ebenen Film konstanter Dicke besteht. Die durch die aufgeführten Partikel der zu untersuchenden Substanz eintretende Änderung der Temperaturverteilung und die Temperatur der Partikel selbst kann dann abgeschätzt werden.

Der Elektronenstrahl trifft das Objekt mit einer Leistungsdichte $n_0 [W/cm^2]$ und verläßt es mit der Leistungsdichte $\bar{n}_0$. n_0 muß so groß sein, daß auf dem Leuchtschirm des um den Abbildungsmaßstab A vergrößerten Endbildes die dortige Leistungsdichte $n_E = \frac{\bar{n}_0}{A^2}$ zur Beobachtung und Scharfstellung des Bildes noch genügt. Infolge der sehr großen Abbildungsmaßstäbe, die für hochauflösende Aufnahmen zur Zeit bei etwa 40000 liegen, ist eine erhebliche Leistungsdichte n_0 in der Objektebene erforderlich, so daß eine Objekterwärmung auftritt, obwohl nur ein kleiner Teil $\Delta n_0 = n_0 - \bar{n}_0$ der das Objekt treffenden Leistungsdichte n_0 vom Objekt aufgenommen wird. Es gilt

$$\Delta n_0 = n_0 \cdot \frac{\alpha_0 + \epsilon_0}{\gamma} \cdot \gamma' \cdot x \left[\frac{W}{cm^2} \right]. \quad (1)$$

Darin berücksichtigt die Größe

$$\frac{\alpha_0 + \epsilon_0}{\gamma} \left[\frac{cm^2}{g} \right]$$

*) Fünfte Mitteilung über die Intensitätsverhältnisse am Übermikroskop. Vierte Mitteilung siehe B. v. Borries, Z. Physik 122, H. 7/8 (1944).

¹⁾ B. v. Borries, Z. Physik 119, 498, 521 (1942).

die Absorption und den Geschwindigkeitsverlust der Elektronen; $\frac{\alpha_0 + \epsilon_0}{\gamma}$ ist eine Funktion der Strahlspannung und in einer früheren Arbeit¹⁾ nach zusammenfassenden Werten von Lenard dargestellt. $\gamma' \left[\frac{g}{cm^3} \right]$ ist das spezifische Gewicht, $x [cm]$ die Dicke der Folie.

In einer früheren Arbeit¹⁾ wurde nachgewiesen, daß die Wärmekapazität des Objektes keine Rolle spielt, selbst wenn man die Bestrahlung des Objektes nur auf die Zeit der Aufnahme beschränkt. Vielmehr stellt sich die Temperatur des Objekts aus dem Gleichgewicht zwischen erzeugter und abgeleiteter bzw. abgestrahlter Leistung momentan ein. Es genügt also, die stationäre Temperaturverteilung zu bestimmen.

Wir betrachten einen Kreisring der Folie, dessen Radius r , dessen Breite dr und dessen achsiale Dicke x sei (vgl. Fig. 1). Der Halbmesser der Blendenbohrung sei R . Wenn $n_1 \left[\frac{cal}{s} \right]$ die dem Kreisring zugeleitete, $n_3 \left[\frac{cal}{s} \right]$ die von ihm abgeleitete Wärme, $n_2 \left[\frac{cal}{s} \right]$ die im Volumen des Kreisrings erzeugte und $n_4 \left[\frac{cal}{s} \right]$ die von den beiden Stirnflächen abgestrahlte Leistung ist, so gilt

$$n_1 + n_2 - n_3 - n_4 = 0. \quad (2)$$

Da die Dicke x um etwa 3 Zehnerpotenzen kleiner ist als R , können wir den Temperaturabfall in achsialer Richtung vernachlässigen, so daß eine eindeutige Zuordnung der Folientemperatur $T (^{\circ}K)$ zu r besteht.

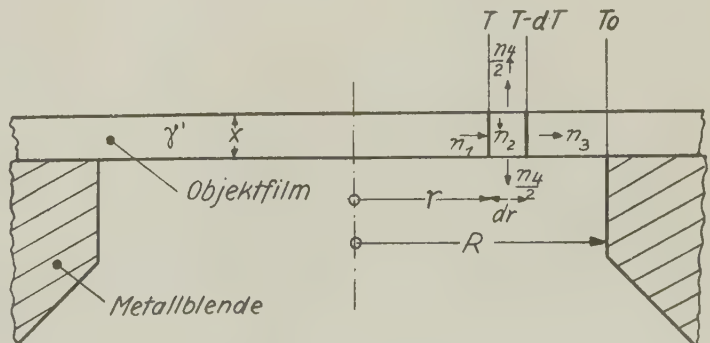


Fig. 1. Schema des übermikroskopischen Objektes.

Mit $\lambda \left[\frac{\text{cal}}{\text{cm s } ^\circ\text{K}} \right]$ als Wärmeleitzahl und $C \left[\frac{\text{cal}}{\text{cm}^2 \text{s } (^\circ\text{K})^4} \right]$ als Strahlungskonstante ist

$$n_1 = -2\pi r x \lambda \cdot \frac{dT}{dr} \quad (3)$$

$$n_2 = 0,24 \cdot 2\pi r dr \cdot \Delta n_0 \quad (4)$$

$$n_3 = -2\pi (r+dr) x \cdot \lambda \left[\frac{dT}{dr} + dr \frac{d^2T}{dr^2} \right] \quad (5)$$

$$n_4 = 2 \cdot 2\pi r dr C \cdot (T^4 - T_0^4). \quad (6)$$

Dabei wird angenommen, daß die Objektträgerblende sehr gut gekühlt ist, so daß sie praktisch die gleiche Temperatur behält wie der Raum, in den die Energie von der erwärmten Folie abgestrahlt wird. Durch Einsetzen in (2) finden wir:

$$\frac{d^2T}{dr^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{dT}{dr} - \frac{2C}{x\lambda} \left(T^4 - T_0^4 - \frac{0,24}{2C} \Delta n_0 \right) = 0. \quad (7)$$

Für die weitere Rechnung wollen wir die Differentialgleichung für den Temperaturverlauf dimensionslos schreiben.

Wenn man

$$\bar{T}^4 = T_0^4 + \frac{0,12}{C} \Delta n_0 \quad (8)$$

setzt, lautet (7)

$$\frac{d^2T}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dT}{dr} - \frac{2C}{x\lambda} (T^4 - \bar{T}^4) = 0. \quad (9)$$

Die Temperatur T wollen wir in Vielfachen von T_0 , die radiale Entfernung r in Bruchteilen vom Blendenradius R messen. Wir setzen also

$$\tau = \frac{T}{T_0}, \quad \varrho = \frac{r}{R}. \quad (10)$$

Wenn wir (9) mit R^2/T_0 multiplizieren, erhalten wir so

$$\frac{d^2\tau}{d\varrho^2} + \frac{1}{\varrho} \frac{d\tau}{d\varrho} - \frac{2CT_0^3}{x\lambda} R^2 (\tau^4 - \bar{\tau}^4) = 0. \quad (11)$$

Hierbei ist

$$\bar{\tau}^4 = 1 + \frac{0,12 \Delta n_0}{CT_0^4}. \quad (12)$$

Wenn wir weiterhin zur Abkürzung

$$\gamma = \frac{2CR^2}{x\lambda} T_0^3 \quad (13)$$

setzen, erhalten wir endgültig

$$\frac{d^2\tau}{d\varrho^2} + \frac{1}{\varrho} \frac{d\tau}{d\varrho} - \gamma (\tau^4 - \bar{\tau}^4) = 0. \quad (14)$$

Da eine strenge, vollständige Lösung dieser Differentialgleichung nicht möglich scheint, kann man mit verschiedenen Näherungsverfahren vorgehen:

1. Es werde nur die Abstrahlung berücksichtigt und die Wärmeleitung vernachlässigt. $\lambda = 0$.
2. Es werde die Abstrahlung voll berücksichtigt und der Einfluß der Wärmeleitung mittels eines Korrektionsgliedes in erster Ordnung erfaßt.

3. Es werde nur die Wärmeleitung berücksichtigt und die Wärmestrahlung vernachlässigt. $C = 0$.
4. Es werde die Wärmeleitung voll berücksichtigt und der Einfluß der Abstrahlung mittels eines Korrektionsgliedes in erster Ordnung erfaßt.

Mit allen vier Verfahren kommt man zu gut auswertbaren Endformeln. Durch Einsetzen der praktisch in Frage kommenden Werte von Δn_0 , λ , C , R und x findet man aber, daß die Näherungen 3. und 4. zu unbrauchbaren Ergebnissen führen. Dies liegt daran, daß der Einfluß der Abstrahlung überwiegt, so daß er gegenüber der Wärmeleitung weder vernachlässigt noch als kleiner Korrekturfaktor betrachtet werden darf. Es mag daher im folgenden genügen, nur die Rechnung 2. durchzuführen, in der mit $\lambda = 0$ die Rechnung 1. enthalten ist.

Man sieht unmittelbar, daß $\tau = \bar{\tau}$ eine strenge Lösung von (14) ist. Aber das ist nicht die allgemeine Lösung. Sie enthält nicht die Größe λ und erfaßt daher nicht die Wärmeleitung. Multipliziert man (9) mit λ und setzt nachträglich $\lambda = 0$, so erkennt man, daß $\tau = \bar{\tau}$ dem Fall von vernachlässigter Wärmeleitung entspricht. Gehen wir wieder zu dimensionellen Größen über, so finden wir

$$\bar{T} = \sqrt[4]{T_0^4 + \frac{0,12}{C} \Delta n_0}. \quad (15)$$

Bei dieser Lösung ist T also unabhängig von r .

Um neben dem Einfluß der Wärmestrahlung wenigstens in erster Ordnung auch die Wirkung der Wärmeleitung zu erfassen, fügen wir in die eben gefundene Lösung einen Zusatzterm ein, welcher proportional λ sein wird, da er mit λ verschwinden muß. Wir setzen also

$$\tau = \bar{\tau} + \lambda \sigma. \quad (16)$$

Es wird so

$$\tau^4 = \bar{\tau}^4 + 4\bar{\tau}^3 \lambda \sigma + \dots \quad (17)$$

Setzt man dies in (14) ein, erhält man

$$\frac{d^2\sigma}{d\varrho^2} + \frac{1}{\varrho} \frac{d\sigma}{d\varrho} - 4\gamma \bar{\tau}^3 \sigma = 0. \quad (18)$$

Schreibt man

$$a^2 = -4\gamma \bar{\tau}^3 = -\frac{8CR^2}{x\lambda} \bar{T}^3 \quad (19)$$

und führt man eine neue unabhängige Veränderliche y durch

$$y = a\varrho$$

ein, erhält (18) die Gestalt:

$$\frac{d^2\sigma}{dy^2} + \frac{1}{y} \frac{d\sigma}{dy} + \sigma = 0. \quad (20)$$

Das aber ist die Differentialgleichung für die nullte Besselfunktion $J_0(y)$. Damit erhält man als Lösung

$$\tau = \bar{\tau} + C_1 J_0(a\varrho); \quad a = i \sqrt{\frac{8CR^2}{x\lambda} \bar{T}^3}. \quad (21)$$

Oder auch wenn man zu dimensionellen Größen zurückgeht

$$T = \bar{T} + C_1 J_0 \left(i \sqrt{\frac{8CT^3}{x\lambda}} r \right). \quad (22)$$

Für $r = R$ soll $T = T_0$ sein. Das erfordert

$$T_0 = \bar{T} + C_1 J_0 \left(i \sqrt{\frac{8CT^3}{x\lambda}} R \right), \quad (23)$$

also

$$C_1 = \frac{T_0 - \bar{T}}{J_0 \left(i \sqrt{\frac{8CT^3}{x\lambda}} R \right)}. \quad (24)$$

Die endgültige Lösung lautet daher

$$T = \bar{T} - (\bar{T} - T_0) \frac{J_0 \left(i \sqrt{\frac{8CT^3}{x\lambda}} r \right)}{J_0 \left(i \sqrt{\frac{8CT^3}{x\lambda}} R \right)}. \quad (25)$$

$J_0(is)$ ist eine reelle Funktion, welche im „Jahnke-Emde“ tabuliert ist. Die Temperatur in der Mitte ist wegen $J(0) = 1$

$$T \text{ (Mitte)} = \bar{T} - \frac{\bar{T} - T_0}{J_0 \left(i \sqrt{\frac{8CT^3}{x\lambda}} R \right)}. \quad (26)$$

Damit ist es möglich, für gegebene Fälle den Temperaturverlauf über r zu bestimmen.

Als praktisch vorkommende Werte können wir ansetzen:

$$\begin{aligned} T_0 &= 293^\circ K = 20^\circ C, \\ R &= 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}; 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}; 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ cm}, \\ x &= 1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}; 2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}, \\ \Delta n_0 &= 0,05 \text{ W/cm}^2; 0,1 \text{ W/cm}^2; 0,2 \text{ W/cm}^2; \\ &0,4 \text{ W/cm}^2; 0,8 \text{ W/cm}^2, \end{aligned}$$

$$\lambda = 5 \cdot 10^{-4} \frac{\text{cal}}{\text{cm s } ^\circ K} \text{ (gültig für Zelluloid; an-} \\ \text{setzbar in etwa gleicher} \\ \text{Größe wohl auch für Zaponlack),}$$

$$C = 1,2 \cdot 10^{-12} \frac{\text{cal}}{\text{cm}^2 \text{ s } (^\circ K)^4} \text{ (90 Proz. der Strah-} \\ \text{lung des schwarzen} \\ \text{Körpers).}$$

Zum Ansatz der genannten Werte für λ und C ist folgendes auszuführen: Die makroskopischen Werte von λ und C dürften bei den verwendeten Dicken noch zulässig sein. Wäre dies nicht der Fall, dann wäre auch der Strahlungs- und Leitungsmechanismus ein anderer und die Ableitung könnte in der obigen Art überhaupt nicht durchgeführt werden. Zu einer Abschätzung über die Zulässigkeit gelangte man, wenn man die statistischen Schwankungen der Temperatur abschätzte. Dies scheint jedoch für den vorliegenden Zweck nicht notwendig zu sein. Auch das Stefan-Boltzmannsche Gesetz dürfte ohne weiteres anwendbar sein, denn es verwendet zu seiner Ableitung nur die Formel für den Strahlungsdruck elektromagnetischer

Strahlung und den zweiten Hauptsatz, also sehr allgemeine Gesetze. Der zweite Hauptsatz gilt, solange die Schwankungserscheinungen nicht ins Gewicht fallen. Vom Standpunkt der klassischen Theorie mag es paradox erscheinen, daß hier die Wellenlänge der maximal ausgestrahlten Welle größer ist als die Foliendicke. Aber vom Standpunkt der Quantentheorie hat die Wellenlänge der ausgesandten Strahlung mit der räumlichen Ausdehnung des Schwingungsgebildes unmittelbar nichts zu tun. Die ausgesandte Frequenz ν ist nach $h\nu = E_m - E_n$ durch die Energiedifferenz zweier Energiezustände des strahlenden Atoms bzw. Moleküls bestimmt. Die statistische Behandlung dieser Energiesprünge führt zum Planckschen und damit auch zum Stefan-Boltzmannschen Gesetz. Daß es hier nur darauf ankommt, daß eine entsprechend große Anzahl von strahlenden Atomen da ist, auf welche statistische Überlegungen angewandt werden können, folgt am besten, wenn man sich an die Einsteinsche Herleitung des Planckschen Strahlungsgesetzes hält. Man kann daher annehmen, daß überall dort, wo noch eine sehr große Anzahl von Atomen für die Strahlung zusammenwirkt, also auch noch bei einem kolloiden Teilchen, die Abstrahlung nicht nur nach dem Stefan-Boltzmannschen, sondern sogar, was die spektrale Verteilung betrifft, nach dem Planckschen Gesetz erfolgt. Teilchen, z. B. der Größe 10^{-6} cm, also vom Volumen 10^{-18} ccm werden immer noch Atome vom Radius 10^{-8} cm, also vom Volumen 10^{-24} ccm in einer Anzahl von $\frac{10^{-18}}{10^{-24}} = 10^6$ enthalten. Wenn hierbei auch die thermodynamischen Schwankungen beträchtlich sein mögen, so wird man doch noch das Gesamtverhalten mit statistischen und thermodynamischen Überlegungen erfassen.

Mit den oben zusammengestellten Zahlenwerten für die in (25) eingehenden Größen erhält man die in Fig. 2 wiedergegebenen Temperaturverteilungen. Es fällt auf, daß unter den gewählten praktischen Verhältnissen bereits recht hohe Temperaturen erreicht werden. Versuche haben jedoch gezeigt, daß übermikroskopische Objekte so hohe Temperaturen aushalten, wenn man nur dafür sorgt, daß die Elektronenbelastung von sehr kleinen Werten an nur langsam steigt. Unter dem Elektronenbombardement treten in der Folie Veränderungen auf, die einerseits das chemische Verhalten beeinflussen, z. B. den Zaponlack unlöslich in Amylacetat machen, und andererseits eine große Temperaturbeständigkeit herbeiführen. Fig. 3 zeigt in zwei Aufnahmen den identischen Ausschnitt eines Präparates von Diphtheriebakterien. Bei der Fig. 3a wurde das

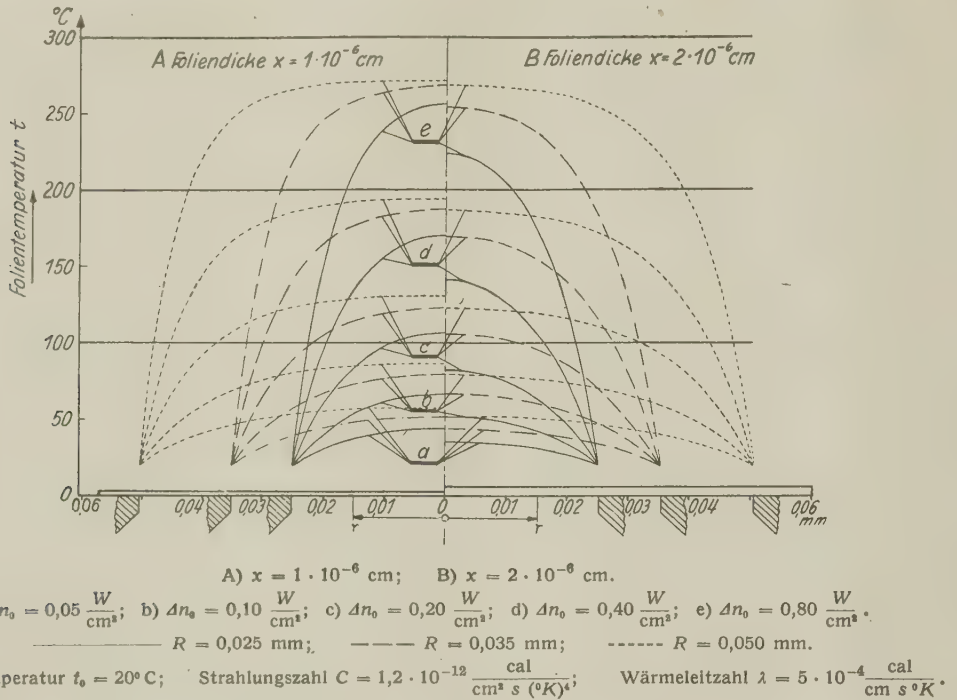
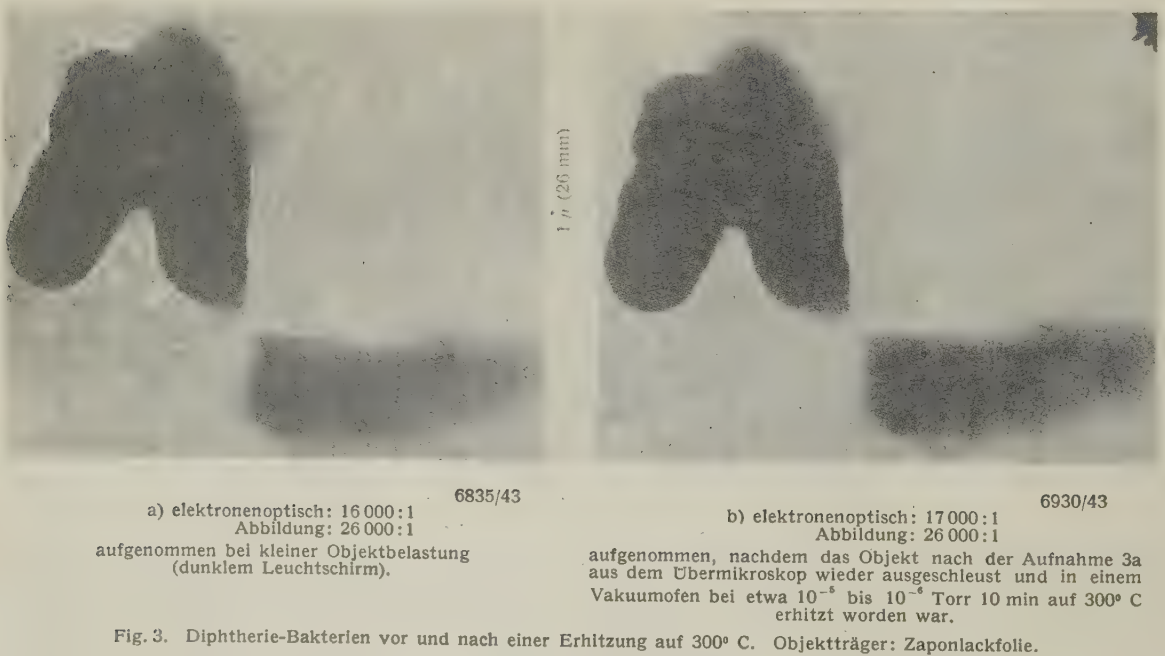


Fig. 2. Folientemperatur t in Abhängigkeit vom Radius r für drei Werte des Blendenradius R , fünf Werte der aufgenommenen Leistungsdichte Δn_0 und zwei Werte der Follendicke x .



Objekt in üblicher Weise mit möglicher Schonung des Objektes bei dunklem Leuchtschirm aufgenommen. Danach wurde die das Präparat enthaltende Objektträgerblende ausgeschleust und in einem Vakuumofen bei etwa 10^{-5} bis

10^{-6} Torr 10 Minuten lang auf 300°C erhitzt. Anschließend wurde die Blende wieder in das Übermikroskop eingeschleust und die Fig. 3b gewonnen. Es zeigt sich, daß an den Bakterien kaum eine Veränderung bemerkt werden kann.

Blendenradius: $R = 2,5 \cdot 10^{-3}$ cm

Folldicke: $x = 1 \cdot 10^{-6}$ cm

a) $\Delta n_0 = 0,05 \frac{W}{cm^2}$;

b) $\Delta n_0 = 0,10 \frac{W}{cm^2}$;

c) $\Delta n_0 = 0,20 \frac{W}{cm^2}$;

d) $\Delta n_0 = 0,40 \frac{W}{cm^2}$;

e) $\Delta n_0 = 0,80 \frac{W}{cm^2}$;

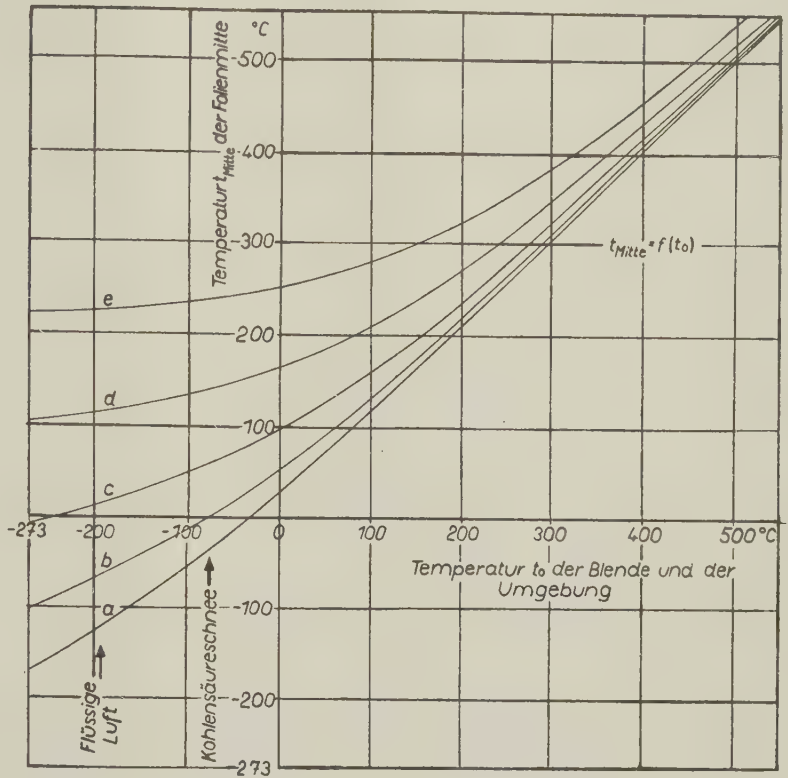
Strahlungszahl:

$$C = 1,2 \cdot 10^{-12} \frac{\text{cal}}{\text{cm}^2 \text{ s } (^\circ K)^4}$$

Wärmeleitzahl:

$$\lambda = 5 \cdot 10^{-4} \frac{\text{cal}}{\text{cm s } ^\circ K}$$

Fig. 4. Temperatur t_{Mitte} der Folienmitte in Abhängigkeit von der Temperatur t_0 der Blende und der Umgebung.



Auch die Folie selbst hat ihr Aussehen weitgehend beibehalten. Aus diesem Versuch ergibt sich, daß selbst Objekte, die relativ empfindlich sind wie Bakterien, im Übermikroskop 300°C heiß werden können, ohne daß man es bemerkt und ohne daß eine wissenschaftliche Auswertung unmöglich gemacht würde. Man wird sich künftig bei der Betrachtung übermikroskopischer Bilder darüber klar sein müssen, daß das Objekt während der Bestrahlung im Übermikroskop Temperaturen der gekennzeichneten Höhe angenommen haben kann.

Die Form der Kurven in Fig. 2 macht es verständlich, warum bei größeren Blenden und hohen Werten von Δn_0 die Mitte der Folie leicht zerstört wird, während die Folien am Rand auch unter sehr hohen Belastungen halten. Es ist dabei zu bedenken, daß im Augenblick der Zerstörung des Mittelbereichs von dort keine Wärme mehr nach den Rändern zu strömt, so daß in diesem Fall bei gleichem Δn_0 die Temperatur in der Nähe des Randes noch niedriger wird als in Fig. 2 dargestellt ist.

Um zu untersuchen, wie weit man mit besonderen Kühlvorrichtungen die Erwärmung des Objekts hintanhaltan kann, wurde die Temperatur der Folienmitte nach Gl. (26) als Funktion der Temperatur t_0 der Blende und der Umgebung berechnet. Fig. 4 zeigt, daß es für hohe

Objektbelastung ($\Delta n_0 = 0,8 \frac{W}{cm^2}$) selbst bei kleinen Blendenbohrungen nicht gelingt, die Folientemperatur energisch herabzusetzen. Bei kleinen Objektbelastungen ($\Delta n_0 = 0,05 \frac{W}{cm^2}$) ist eine besondere Kühlung nicht erforderlich. Bei mittleren Werten von Δn_0 dagegen gelingt es, eine Erwärmung des Objektes über Zimmertemperatur zu unterbinden. Von der mit verhältnismäßig großem Aufwand verbundenen und zu Verzicht in anderer Richtung zwingenden Objektkühlung durch flüssige Luft darf man demnach nicht allzuviel erwarten.

Wenn' das übermikroskopische Objekt nicht nur aus einer Folie gleichmäßiger Massendicke besteht, sondern aus Trägerfilm mit aufgetragenen Partikeln der zu untersuchenden Substanz, z. B. Bakterien oder Metallkolloide, so liegen die Temperaturverhältnisse komplizierter. Durch das Aufbringen der Einzelteilchen kann das Verhältnis der strahlenden Oberfläche zur mittleren aufgenommenen Leistungsdichte Δn_0 je nach der Form und dem spezifischen Gewicht der Teilchen gegenüber der unbeschiedenen Folie sowohl vergrößert als auch verkleinert werden, so daß die Temperatur der Folie im Mittel niedriger oder höher liegen kann als ohne Beschickung. Der Wärme ableitende Querschnitt wird dagegen

nicht vergrößert sein, wenn das Präparat eine nicht zu dichte Einzellagerung der Partikel aufweist. Diese Verteilung der Teilchen ist nach der experimentellen Erfahrung die günstigste, weil bei ihr die durchschnittliche Massendicke des Objekts nur wenig größer ist als die des unbeschickten Trägerfilms.

Da jedes Einzelteilchen mehr Energie absorbiert als seine Umgebung, wird es heißer sein als diese, wenn nicht seine strahlende Oberfläche noch stärker gewachsen ist als seine Energieaufnahme, was nur bei sehr kleinen Teilchen der Fall sein wird. Bei größeren Partikeln findet in unmittelbarer Nähe des Teilchens in der Folie der Temperaturabfall auf den dem betreffenden Folienggebiet entsprechenden Wert statt. Daß der Film tatsächlich in der Umgebung größerer auf ihm liegender Körper heißer ist als in weiterer Entfernung, kann man bei der Untersuchung verdampfender Substanzen unmittelbar beobachten, wenn sich ein dichter oder tröpfchenförmiger Niederschlag auf dem Film bildet, der um die größeren Teilchen einen Saum frei läßt,

weil dort wegen der hohen Temperatur keine Kondensation stattfinden kann.

Zusammenfassung.

Die Temperatur des übermikroskopischen Objekts während der Durchstrahlung mit Elektronen wird berechnet, wobei der Einfluß der Wärmeabstrahlung voll und der der Ableitung zum Folienrand in erster Ordnung berücksichtigt wird. Für einige praktische Fälle wird die sich ergebende Temperaturverteilung über dem Blendenradius graphisch dargestellt. Es zeigt sich, daß unter praktischen Verhältnissen leicht Temperaturen bis zu 300°C auftreten können. An Hand eines übermikroskopischen Bildpaares wird gezeigt, daß ein aus Zaponlackfolie mit Bakterien bestehendes Objekt nach einer Erhitzung auf 300°C sein Aussehen kaum verändert hat.

* * *

Fräulein Ingeborg Ziesecke danken wir für experimentelle Hilfe.

Aus der Abteilung für Anorganische, Physikalische und Katalytische Chemie des Instituts für Chemie und Landwirtschaft „Nikolaos Kanellopoulos“, Piräus (Griechenland).

Über Zwischenzustände bei der thermischen Zersetzung von Pyrit und die Methoden ihrer Erfassung.

Von Georg-Maria Schwab und Alexander Karatzas (Athen, Griechenland).

(Eingegangen am 3. November 1943)

Einleitung.

Bei der thermischen Spaltung des Pyrits (1) wurde bei tieferen Temperaturen ($600\text{--}615^{\circ}\text{C}$) eine Geschwindigkeitsanomalie aufgefunden, dahingehend, daß zwischen 20 und 30 Proz. Zersetzung die Geschwindigkeit vorübergehend sinkt, um dann wieder auf ungefähr die Anfangswerte anzusteigen (Fig. 1). Der Wiederanstieg deutet, allgemein gesprochen, darauf hin, daß während der Spaltung aktive Zwischenzustände durchschritten werden, die weder zu Beginn noch gegen Ende der Umsetzung vorliegen. Für die Untersuchung derartiger Zwischenzustände sind im letzten Jahrzehnt von verschiedenen Forschern, vor allem von G. F. Hüttig und von W. Jander, Methoden entwickelt worden, die auf Verände-

rungen entweder der Größe oder der Aktivität der Oberfläche empfindlich ansprechen (2). Für die Größe der Oberfläche wird, besonders wenn nur relative Vergleiche in Betracht kommen [vergleiche (3)], oft die Farbstoffadsorption als ein geeignetes Maß gewählt, für ihre Aktivität verschiedene chemische Eigenschaften, unter anderem auch katalytische Reaktionsgeschwindigkeiten. Allgemein hat sich dabei gezeigt, daß sowohl im Verlaufe steigender Erhitzungszeiten als auch Vorerhitzungstemperaturen reaktionsfähiger (z. B. $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$) oder quasireaktionsfähiger (z. B. $\text{BeO-Fe}_2\text{O}_3$) Systeme verschiedene Perioden der Aktivierung und der Desaktivierung zu unterscheiden sind, die sich durch Steigerung oder Abnahme der Oberfläche oder der Aktivität kundtun. Dabei ist meist die katalytische Aktivität ein empfindlicheres Kriterium einer Aktivierung, als die Oberflächenentwicklung; so konnten Schwab und Schultes (4) synergetische Verstärkung in Mischkatalysatoren ohne gleichzeitige Oberflächenvergrößerung nachweisen. Meist setzt man voraus, daß die studierten Eigenschaften in Mischungen additiv sind, solange noch keine gegenseitige chemische oder adsorptive Einwirkung der Komponenten zu erwarten ist, und betrachtet demgemäß den Unterschied gegenüber

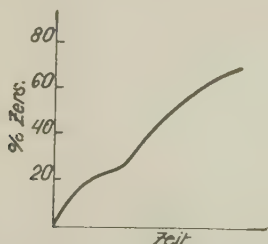


Fig. 1. Zeitverlauf der Pyritzerersetzung, schematisch.

dem additiven Wert als Maßzahl der genannten Einwirkung (s. z. B. 5). Nun ist dem nicht immer so; auf Abweichungen von der Additivität beim bloßen Mischen wurde wohl zuerst die Aufmerksamkeit gelenkt durch Befunde von K. Starke (6). Ehe wir daher Adsorptions- und katalytische Messungen zur Beurteilung der Zwischenzustände der Pyritzerersetzung verwandten, haben wir geprüft, inwieweit die zu studierenden Eigenschaften an Pulvermischungen additiv sind.

I. Prüfung der Adsorptions-Methode.

Die Oberflächenmessung durch Farbstoffadsorption wurde nach dem von Schwab und Schultes (4) ausgearbeiteten Verfahren vorgenommen. Wir stellten zunächst qualitativ fest, daß Pyrit Fuchsin, Methylenblau und Kristallviolett aus wässriger Lösung adsorbiert. Der Versuch, auch nichtwässrige Lösungen zu verwenden, scheiterte; aus Alkohol ist die Adsorption zu gering, aus Ligroin, in dem bei Zusatz von etwas Amylalkohol die Farbstoffe löslich werden, ist sie schon an den Glaswänden zu groß. Es wurden von Fuchsin Ausgangslösungen der Konzentrationen $8, 6, 4, 2 \cdot 10^{-6} \text{ m}$ hergestellt, wie am angeführten Orte angegeben. Bei Kristallviolett ist die Adsorption so viel weniger steil, daß Sättigung erst bei 2—4mal konzentrierteren Lösungen erreicht wird. Es wurde mit $20, 16, 12, 8 \cdot 10^{-6} \text{ m}$ gearbeitet. Methylenblau wurde nicht verwendet, weil bei seiner Adsorption Anomalien auftraten.

Zur Ausführung des Adsorptionsversuchs wurden 40—100 mg der zu untersuchenden pulverförmigen Substanz in Erlenmeyer-Kolben von 25 cm^3 eingewogen, die durch Gummistopfen verschließbar waren. Die zu einer Serie gleichzeitig angesetzter Versuche gehörigen Einwaagen unterschieden sich um nicht mehr als 5 mg voneinander. Dann wurden 10 cm^3 der betreffenden Farbstofflösung in einem Guß zugegossen (der Gießverlust erwies sich als vernachlässigbar) und kurz umgeschüttelt (wichtig!). Die zu einer Versuchsreihe gehörigen Gefäße wurden dann gemeinsam aufrecht in einem Kästchen auf einer Schüttelmaschine mit 100 Gängen/Min. sanft bewegt. Nach gemessenen Zeiten wurden sie einzeln möglichst rasch herausgenommen, die Lösung dekantiert und zentrifugiert und dann der optischen Konzentrationsmessung zugeführt.

Die Adsorption wurde aus der mit dem Pulfrich-Photometer bestimmten Konzentrationsdifferenz ermittelt. Zunächst wurden die Absorptionsspektren aufgenommen und die in Tabelle I verzeichneten molaren Extinktionskoeffizienten gemessen (bezogen auf Molarität, Zentimeter Schichtdicke und dekadische Logarithmen).

Tabelle I.

Mittlere Wellenlänge $m\mu$	Fuchsin $\log \epsilon$	Kristallviolett $\log \epsilon$
434	3,880	1,914
463	4,351	3,669
494	4,487	4,093
530	4,694	4,439
572	4,129	4,602
619		4,049
666		3,800
729		2,458
750		2,391

Es wurde immer in der Nähe des Absorptionsmaximums gemessen, also bei 494 und $530 \text{ m}\mu$ für Fuchsin und bei 530 und $572 \text{ m}\mu$ für Kristallviolett. Hierdurch wurde erreicht, daß trotz der endlichen Filterbreiten das Beersche Gesetz von 10^{-4} bis 10^{-6} m genau erfüllt blieb. Jede Lösung wurde mit beiden Wellenlängen gemessen. Die Fehlergrenze der Endkonzentrationen betrug für eine Wellenlänge 2 Proz., zwischen den beiden Wellenlängen aber kamen Abweichungen von 5 bis 10 Proz. der Konzentration vor, wohl wegen suspendierter Teilchen, die sich der Zentrifugierung entziehen.

Die so bestimmte Konzentrationsabnahme durch Adsorption bezieht sich stets auf dasselbe Flüssigkeitsvolumen von 10 cm^3 und kann somit als Maß der adsorbierten Menge dienen, das wir nur noch durch die Einwaage zu dividieren haben, um die farbstoffzugängliche spezifische Oberfläche in relativem Maß zu erhalten.

Wir untersuchten zunächst die Adsorption des Fuchsins an Pyrit unter Variation der Zeit einerseits und der Konzentration andererseits und fanden, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Schwab und Schultes (4) an Oxyden, daß sowohl zeitlich, wie nach der Konzentration nach anfänglichem Anstieg ein Gebiet vorübergehenden Gleichgewichts bzw. vorübergehender Sättigung durchlaufen wird, und daß bei noch längeren Zeiten bzw. noch höheren Konzentrationen ein zweiter Anstieg einsetzt, der auf Eindringen ins Korninnere bzw. Bildung zweiter Schichten zurückgeführt werden muß. Fig. 2 gibt diese Ergebnisse wieder, links die adsorbierte Menge nach 15 Minuten als Funktion der Endkonzentration c_e , rechts die adsorbierte Menge aus $8 \cdot 10^{-6}$ molarer Lösung nach verschiedenen Zeiten. Auffallend ist nur das Maximum im Zeitverlauf, das durch zwei unabhängige Versuchsreihen sichergestellt ist. Es dürfte damit zusammenhängen, daß, wie der linke Teil der Figur zeigt, bei der gewählten Konzentration bereits die unimolekulare Sättigung überschritten ist. Die Ergebnisse zeigen jedenfalls, daß bei $c_a = 6 \cdot 10^{-6} \text{ m}$ und 15 Minuten das Sättigungsgleichgewicht der unimolekularen Schicht zur Messung kommt.

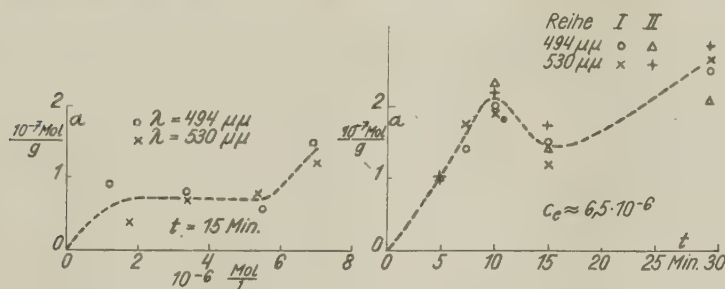


Fig. 2. Adsorption von Fuchsin an Pyrit.

Die Richtigkeit des Verfahrens ergibt sich aus den Absolutwerten: Die Oberfläche des benutzten Pyritpulvers ist von Schwab und Philinis (1) mikroskopisch und reaktionskinetisch ausgemessen worden. Fig. 2 ergibt nun bei Sättigung ungefähr eine Konzentrationsänderung von $1,1 \cdot 10^{-6}$ in 10 cm^3 Lösung auf 80 mg Substanz, d. h. eine adsorbierte Menge von $0,7 \cdot 10^{-7} \text{ Mol/g}$. Setzt man die Molfläche des Fuchsins in Analogie zu anderen Farbstoffen [vergleiche (4)] zu $3 \cdot 10^9 \text{ cm}^2/\text{Mol}$, so wird die spezifische Oberfläche des Pyrits $220 \text{ cm}^2/\text{g}$ oder $1080 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$. Bei Annahme kugelförmiger Teilchen ist dieses Verhältnis Oberfläche:Volumen

gleich $\frac{4\pi R^2}{\frac{4}{3}\pi R^3} = 3/R$, woraus sich der Korn-

radius $R = 0,0028 \text{ cm}$, der Korndurchmesser $0,06 \text{ mm}$ ergibt. Das ist nun fast genau der in (1) mikroskopisch und aus der Reduktionsgeschwindigkeit mit Wasserstoff ermittelte Wert. (Merkwürdigerweise sind die Adsorptionswerte bei Kristallviolett trotz der ähnlichen Konstitution durchweg 5–7mal höher; es scheint, als ob hier nicht die unimolekulare Schicht, sondern dickere Schichten erfaßt werden.)

Analoge Ergebnisse wurden auch mit Fuchsin an Eisen (III)-oxyd (durch erschöpfende Röstung des Pyrits gewonnen) erhalten, nur sind die Sättigungswerte höher als bei dem ursprünglichen Pyrit. Auch Kristallviolett an Pyrit gibt denselben zeitlichen Verlauf, nur, wie erwähnt, viel höhere Adsorptionswerte, auch im Sättigungszustand. Hier sind die Bedingungen, die zum Sättigungsgleichgewicht führen: 20 min und $c_a = 16 \cdot 10^{-6} \text{ m}$.

Es muß nun geprüft werden, inwieweit die so bestimmbaren Sättigungswerte sich bei Pulvermischungen additiv verhalten, bzw., wenn sie ein Maß der für den jeweiligen Farbstoff zugänglichen Oberfläche darstellen, inwieweit diese Oberflächen zweier Pulver sich beim bloßen Mischen gegenseitig unbeeinflusst lassen. Die Versuche wurden der größeren Effekte wegen mit Kristallviolett durchgeführt unter Einhaltung

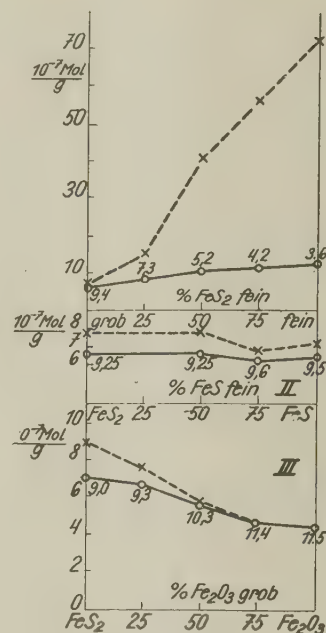


Fig. 3

Adsorption von Kristallviolett an verschiedenen Pulvermischungen.

der oben ermittelten Standardbedingungen. Hierbei tritt die Schwierigkeit auf, daß man, von gleichen Anfangskonzentrationen ausgehend, zu sehr verschiedenen Endkonzentrationen gelangt, wenn man Pulvermischungen sehr verschiedener Oberflächengröße vergleicht, und daß diese Endkonzentrationen dann teilweise nicht mehr im Gebiet der Sättigung liegen. In Fig. 3 sind die so erhaltenen direkten Adsorptionswerte mit den beige-schriebenen Endkonzentrationen durch Kreise bezeichnet. Man sieht, daß sie glatte Kurven ergeben. Sie wurden dann mit Hilfe der an Pyrit gemessenen Adsorptionsisotherme (-isochrone) (unter Annahme ihrer relativen allgemeinen Gültigkeit) auf die Endkonzentration $11 \cdot 10^{-6} \text{ m}$, bei der Sättigung erreicht wird, umgerechnet. Die so erhaltenen korrigierten Werte sind durch Kreuze dargestellt. Man sieht, daß sie im großen und ganzen auf Geraden liegen, daß also die Adsorption in den studierten Mischungen von grobem Pyrit mit I. feinem Pyrit, II. feinem FeS, III. grobem Fe_2O_3 streng additiv ist. Es ist dabei gleichgültig, ob man grobes und feines Pulver derselben Substanz mischt (Teilbild I), grobes und feines Pulver zweier Substanzen (Teilbild II) oder endlich grobe Pulver zweier Substanzen (Teilbild III).

II. Prüfung der katalytischen Methode.

Als katalytische Reaktion wurde die Spaltung des Hydroperoxyds benutzt. In der bei den Adsorptionsversuchen bereits beschriebenen Weise wurden 10 cm^3 ungefähr $n/10 \text{ H}_2\text{O}_2$ mit der eingewogenen Menge von etwa 100 mg der zu prü-

fenden Substanz zusammen gemessene Zeiten bei Zimmertemperatur geschüttelt, dekantiert, abzentrifugiert, wieder dekantiert und das restliche Peroxyd mit Kaliumpermanganat titriert. Die Versuche der Tabelle II zeigen, daß die Reaktion, wie übrigens bekannt, im großen und ganzen nach 1. Ordnung verläuft, daß also

$$k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$$

für jedes Präparat eine Konstante ist, von gewissen Gängen abgesehen, auf die wir zurückkommen.

Tabelle II.

Präparat	Stunden	cm ³ KMnO ₄	k (Std. ⁻¹)
FeS ₂ grob 0,094 g	0	8,70	
	0,5	5,70	0,366
	1	3,35	0,389
	2	0,95	0,480
FeS grob 0,094 g	0	10,30	
	0,5	9,55	0,066
	1	9,05	0,057
	2	8,40	0,045

Weiter war zu prüfen, ob die Katalyse der angewandten Menge des Pulvers proportional ist. Das Ergebnis zeigt Tabelle III.

Tabelle III.

m (g FeS ₂ grob)	Stun- den	cm ³ KMnO ₄	k	k/m	$\frac{k}{m-0,015}$
0	2	7,0	0		
0,025	2	5,2	0,0645	2,58	6,45
0,050	2	2,2	0,2515	5,03	7,19
0,075	2	1,0	0,4225	5,64	7,05
0,100	2	0,5	0,573	5,73	6,74

Man sieht, daß k/m , die Katalyse je Masseneinheit, einen steigenden Gang aufweist, daß dagegen $k/(m-0,015)$ gut konstant ist. Das bedeutet, daß die ersten 15 mg des Pyritpulvers sich nicht an der Katalyse beteiligen; das stimmt mit der Beobachtung überein, daß immer eine kleine Haut von nicht benetzbarem Pulver auf der Flüssigkeit schwimmt. Wir werden von dieser Tatsache noch Gebrauch zu machen haben. Für den benetzten Teil des Pulvers ist die Mengenproportionalität erfüllt.

In dieser Weise wurden nun verschiedene Pulvmischungen untersucht, wobei 100 mg Einwaage, $n/10$ H₂O₂, 2 Stunden als Standardbedingungen beibehalten wurden. In Fig. 4 ist die Katalysenkonstante gegen die gewichtsmäßige Zusammensetzung von Mischungen aus grobem Pyrit mit feinem FeS aufgetragen. Der strichpunktierte Linienzug gibt zunächst an, wie die katalytische Aktivität verlaufen würde, wenn

Additivität bestünde und, wie festgestellt, nur 85 Proz. des vorhandenen Pyrits zur Wirkung kommen. Die ausgezogene Kurve gibt das Experiment wieder, in dem zu einer Mischung der beiden Pulver Hydroperoxyd nachträglich zugefügt wurde. Wir erkennen hier eine erhebliche Desaktivierung des Pyrits durch das Schwefeleisen, also die in der Katalyse als „Abschwächung“ bekannte Erscheinung. Man darf dies wohl teilweise auf eine Abdeckung der Oberfläche des gröberen Pulvers durch das feinere zurückführen, die sich in der Oberflächenentwicklung für die Adsorption (Fig. 3, II) wegen des dort geringeren Unterschieds der beiden Stoffe nicht bemerkbar zu machen braucht.

Es sind jedoch auch Andeutungen für eine chemische Wechselwirkung mit dem Substrat vorhanden: Die gestrichelte Kurve in Fig. 4

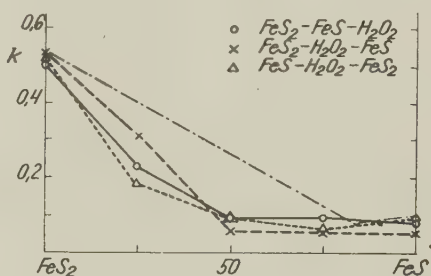


Fig. 4. H₂O₂-Katalyse an FeS₂-FeS-Mischungen.

wurde gemessen, nachdem zuerst das Hydroperoxyd zum Pyrit gefügt worden war und dann erst unmittelbar danach das Schwefeleisen eingeschüttet und umgeschüttelt wurde. Man sieht, daß die Abschwächung, wenigstens bei den großen Pyritgehalten, etwas geringer geworden ist. In der punktierten Kurve wurde umgekehrt vorgegangen, und hier ist die Abschwächung am größten. Es sieht also so aus, als ob die zuerst mit dem Substrat in Berührung gekommene Komponente den Mischungen ein wenig ihren Charakter (große Geschwindigkeit beim Pyrit, kleine beim Schwefeleisen) aufprägt.

Diese Effekte werden ganz deutlich, wenn man die Berührung der einen Einzelkomponente mit dem Hydroperoxyd über längere Zeiten ausdehnt: Wir haben deshalb den Pyrit eine Stunde lang mit Hydroperoxyd geschüttelt, dann erst die verschiedenen Mengen Schwefeleisen zugesetzt und eine weitere Stunde geschüttelt, worauf der Gesamtumsatz gemessen wurde. Der obere Teil der Fig. 5 zeigt diese Versuche. Die gestrichelte Linie „1h“ gibt den im Augenblick des zweiten Zusatzes theoretisch erreichten Umsatz wieder, der gestrichelte Linienzug „2h“ den bei genauer Additivität berechneten Umsatz nach 2 Stunden, wobei die Umsätze in $\log \frac{a}{a-x}$

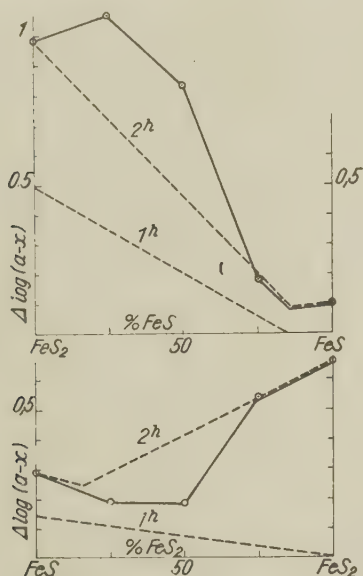
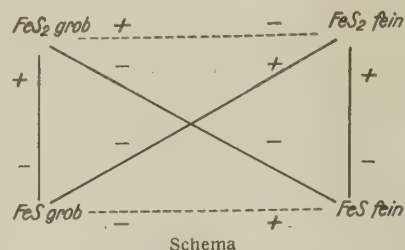


Fig. 5. Abhängigkeit der H_2O_2 -Katalyse an FeS_2 - FeS -Mischungen von der Vorgeschichte.

gemessen werden. Die ausgezogene Kurve der Meßdaten zeigt nun, daß bei diesem mit Hydroperoxyd vorbehandelten Pyrit in der zweiten Stunde die Additivität ganz erheblich überschritten wird. In dem unteren Teil derselben Fig. 5 ist der umgekehrte Versuch dargestellt, in dem zuerst das Schwefeleisen eine Stunde im Peroxyd belassen und dann die verschiedenen Mengen Pyrit zugesetzt wurden (hier ist der Pyritgehalt nach rechts aufgetragen). Unter diesen Umständen wird die Additivität in demselben Maße unterschritten. — Zum Teil, wenigstens in der Richtung nach, stehen diese Effekte in Zusammenhang mit den in Tabelle II festgestellten Gängen der Katalysenkonstanten, die anzeigen, daß das Hydroperoxyd für seine eigene Zersetzung den Pyrit aktiviert, das Schwefeleisen aber desaktiviert. Es bleibt aber auffallend, daß diese Veränderungen „ansteckend“ sind, indem sie in den Mischungen viel größer sind, als nur der Einwirkung auf die Einzelkomponenten entspräche.

Teilweise hängen diese Vorgänge noch von der Korngröße der Komponenten ab. Wir haben alle sechs Zweierkombinationen feinen und groben Pyrits, feinen und groben Schwefeleisens miteinander auf die Abweichungen von der Additivität hin untersucht und finden mit Ausnahme des in Fig. 4 schon behandelten Falles FeS_2 grob— FeS fein stets einen S-förmigen Verlauf. Unter Verzicht auf Wiedergabe der Einzelkurven, die nur in Verbindung mit unseren speziellen Körnungen Bedeutung haben, sei der allgemeine Verlauf durch folgendes Schema veranschaulicht:



Die Vorzeichen + oder — deuten dabei jeweils an, in welcher Gegend des Mischungsverhältnisses die Additivität überschritten oder unterschritten wird. Auch Fe_2O_3 verhält sich dem Pyrit gegenüber ähnlich wie grobes FeS . Es sei betont, daß die Abweichungen kaum die Hälfte des additiven Wertes überschreiten und daß echte Maxima und Minima nie auftreten. Die Deutung begegnet erheblichen Schwierigkeiten, solange nicht weiteres Material vorliegt, das wir beizubringen beabsichtigen. Man hat den Eindruck, als ob über rein geometrische Faktoren, wie Ausfüllung von Kornzwischenräumen, hinaus noch chemische Fernwirkungen bestehen, vielleicht wegen des Kettencharakters der Reaktion.

Für die praktische Anwendung der katalytischen Methode ergibt sich aus den Befunden, daß kleinen Abweichungen von der Additivität, bzw. von glatten Zeitkurven, bei durch Reaktion im festen Zustand entstandenen Gemischen keine Bedeutung beigelegt werden darf, daß jedoch das Auftreten von echten Maxima und Minima, also Umkehr der Zeitrichtung, höchstwahrscheinlich doch ein Anzeichen für neuartige Aktivierungs- oder Desaktivierungserscheinungen darstellt.

III. Untersuchung der Zwischenstufen der Pyrit-Zersetzung.

Unter Zugrundelegung der erhaltenen Ergebnisse wurden nun beide Methoden, die Adsorption und die Katalyse, auf die eingangs gestellte Frage nach den Zwischenzuständen der Pyritzerersetzung angewandt. Zunächst wurden Proben untersucht, die noch von der ein Jahr zurückliegenden Untersuchung von Schwab und Philinis (1) her vorlagen und die aus demselben Pyrit stammten, der hier als „ FeS_2 grob“ benutzt wurde. Sie waren durch Erhitzung in Schiffchen auf 620° bei verschiedenen Zeiten gewonnen worden. Sie ergaben die Daten der Tabelle IV.

Die mit Fuchsin gemessene Oberfläche geht durch ein Maximum bei 48 Proz. Zersetzung. Man wird dies wohl richtig damit erklären, daß bei solchen Zersetzungsgraden schon mit einem Verschwinden der Pyritphase und damit vielleicht auch ungestörter Rekristallisation des FeS bei 620° (Schmp. 1193° !) gerechnet werden kann. Daß die Adsorption von Kristallviolett einen ganz an-

Tabelle IV.

Zers.-Zeit Min.	Zers.-Grad Proz.	Zers.-Geschw. Proz./Min.	Ads. Fuchsin 10^{-7} Mol/g, Mittelwerte	Ads. Kr.-viol. 10^{-7} Mol/g	Katal. Std. $^{-1}$ /g	
					14°	20°
10	31,5		1,03	7,0	1,51	3,27
20	40,0	0,85	1,35	5,7	1,64	5,72
30	48,2	0,82	1,98	8,2	1,07	2,39
45	55,5	0,49	1,65	8,1	0,96	1,52
60	86,6	2,07	1,65	9,1	0,106	0,34
75	89,0	0,16	1,80	—	—	—

deren, im wesentlichen konstanten Verlauf nimmt, hängt wohl damit zusammen, daß in den feinen Spalten des halbzersetzten Produkts die mehrmolekularen Schichten (s. S. 130) nicht gebildet werden können. Die Katalyse zeigt ihrerseits demgegenüber bei zwei Temperaturen ein Maximum bei 40 Proz. Zersetzung, also etwas früher. Man kann daraus nur entnehmen, daß der Zustand größter summarischer Aktivität der Phasengrenzen nicht mit dem ihrer größten Ausdehnung zusammenzufallen braucht. Es besteht kein erkennbarer Zusammenhang zwischen der Adsorption oder der Katalyse und den ebenfalls in Tabelle IV angegebenen Zersetzungsgeschwindigkeiten des Pyrits. Dazu ist zu bemerken, daß zwischen der Zersetzung des Pyrits und den katalytischen und Adsorptionsversuchen viele Monate lang die Präparate an der Luft gelagert hatten, was (siehe weiter unten) zu unkontrollierbaren Alterungserscheinungen führt. Auch können diese Versuche schon deshalb keine Auskunft über die eingangs erwähnte Anomalie der Zersetzungsgeschwindigkeit bei 20—30 Proz. Umsatz geben, weil schon das erste Präparat zu 31,5 Proz. zersetzt ist.

Es wurden deshalb neue Proben von Pyrit in der von Schwab und Philinis (1) angeführten Schiffchenanordnung bei bestimmten Temperaturen verschiedene Zeiten lang im Kohlendioxidstrom erhitzt und zurückgewogen. In Übereinstimmung mit den a. a. O. mit der Heizwaage erhaltenen Ergebnissen wurden Verzögerungen der Zersetzung in der Gegend von 20—30 Proz. nur bei tiefen Temperaturen, 560—580°, erhalten, bei höheren Temperaturen bis 620° nur noch undeutlich, zumal bei großen Einwaagen (0,8 g). Die Methode ist im ganzen wegen der geringen Zahl der Meßpunkte, der für jeden Punkt erforderlichen Neueinwaage und der ungünstigen Verteilung der Substanz im Schiffchen nicht sehr empfindlich für solche Feinheiten der Zersetzungs-kurve. Es wurden insgesamt neun Reihen bei Temperaturen von 560 bis 620° hergestellt, deren jede aus sechs Proben steigenden Zersetzungs-grades bestand. Die bei einer Temperatur und verschiedenen Zeiten erhaltenen Proben wurden jeweils nebeneinander gemeinsam auf Adsorp-

tionsvermögen und katalytische Wirksamkeit untersucht. Es zeigt sich dabei, daß die Proben schon im Verlauf weniger Stunden eine Alterung unter erheblicher und unsystematischer Änderung ihrer Eigenschaften durchmachten. In den Hauptversuchen wurden sie daher sofort nach der Rückwägung bis zur Untersuchung in 96proz. Alkohol aufbewahrt und möglichst bald verarbeitet.

Zunächst wurde in der geschilderten Weise die für Kristallviolett zugängliche Oberfläche gemessen. Sie erwies sich zwischen den Temperaturen von 575 und 620° und den Zersetzungs-graden 18 und 82 Proz. als konstant mit einem Wert von $8 \pm 0,8 \cdot 10^{-7}$ Mol/g, also ebensoviel, wie bei den gealterten Proben der Tabelle IV. Dies zeigt, daß die Brutto-Oberfläche sich bei der Alterung nicht ändert und daß andererseits Kristallviolett auf feinere Oberflächen-änderungen nicht anspricht.

Die katalytische Wirksamkeit der Präparate schien zunächst große Unregelmäßigkeiten zu zeigen. Es kommen Katalysenkonstanten zwischen 0,12 und 2,1 Stunden $^{-1}$ /g vor. Trotz einer gewissen Tendenz zur Steigerung bei steigender Herstellungstemperatur kann ein eindeutiger Zusammenhang nicht behauptet werden. Gegenüber diesen relativ großen Schwankungen von einer Zersetzungstemperatur zur anderen — die wohl immer noch durch Altersunterschiede zwischen den Serien im Augenblick der Untersuchung bedingt sein mögen —, zeigt innerhalb jeder zu einer Temperatur gehörigen Reihe die katalytische Wirksamkeit nur kleinere Schwankungen mit steigendem Zersetzungsgrad. Diese Schwankungen nun sind zunächst regellos. Sie zeigen jedoch in sieben von den neun untersuchten Reihen einen eindeutigen Zusammenhang mit denen der bei denselben Zersetzungsgraden beobachteten Zersetzungsgeschwindigkeiten des Pyrits. Wir geben dafür in Fig. 6 zwei Beispiele. Abszisse ist der durch die Ein- und Auswaage bestimmte Zersetzungsgrad der einzelnen Proben. Die Kurve *a* (linke Ordinate) gibt die zugehörige Katalysenkonstante für 100 mg der betreffenden Probe an für eine Zersetzungstemperatur des Pyrits von 575°,

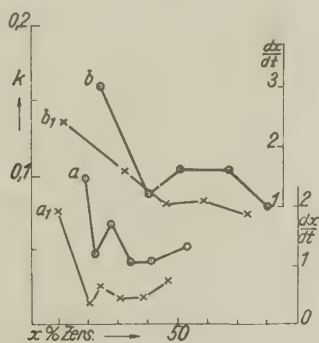


Fig. 6. H_2O_2 -Katalyse und Zersetzungsgeschwindigkeit von Zwischenstufen der Pyritzerersetzung.

Kurve b entsprechend für 600° . Die Kurven a_1 und b_1 (rechte Ordinate) geben die Zersetzungsgeschwindigkeiten des Pyrits bei den zwischen den Proben liegenden mittleren Zersetzungsgraden an, errechnet aus der Differenz der Zersetzungsgrade benachbarter Proben und ihrer Zeitdifferenz. Man sieht eindeutig, daß jeweils einem Zustand großer Zersetzungsgeschwindigkeit des Pyrits auch eine große katalytische Einwirkung auf das Hydroperoxyd entspricht und umgekehrt (ganz im Gegensatz zu den gealterten Proben der Tabelle IV). Das uns hier interessierende ausgesprochene Minimum der Zersetzungsgeschwindigkeit bei 20 Proz. und 575° spricht sich auch in der Katalyse deutlich aus; in dieser Hinsicht unterscheidet es sich keineswegs von späteren, im Verlauf der Zersetzung auftretenden anderen Schwankungen. Am wahrscheinlichsten sind auch diese von gleicher Natur, mit anderen Worten wird der fragliche aktive Zustand an verschiedenen Stellen des Schiffchens und in verschiedenen Ansätzen bei dieser Methode in ungleichmäßiger Weise zu verschiedenen Zeiten durchlaufen.

Schluß.

Überblicken wir die erhaltenen Ergebnisse im Zusammenhang, so ist zunächst daran zu erinnern, daß die Adsorptionsmethoden bei Stoffmischungen ein quantitatives Maß der Oberfläche sind und daß daher aus Gängen der Adsorption mit der Zusammensetzung auf gleichsinnige Gänge der Oberfläche geschlossen werden darf. Dabei zeigt die Adsorption von Kristallviolett nur Änderungen der groben, gewissermaßen makroskopischen Oberfläche an; solche Änderungen sind im Verlauf der Pyritzerersetzung nicht zu verzeichnen. Die Fuchsinadsorption gibt wegen ihres unimolekularen Charakters auch Feinheiten wieder, wie sie durch die Ausscheidung der FeS-Phase hervorgebracht werden. Sie zeigt uns, daß die Oberfläche im Gebiet maximaler Heterogenität, also etwa hälftiger Zersetzung, am größten

ist. Dieses Maximum der Oberflächenrauigkeit hat nun keinerlei Zusammenhang mit der chemischen Aktivität der Oberfläche; die Zersetzungsgeschwindigkeit des Pyrits zeigt einen davon unabhängigen Verlauf.

Um die Reaktivität zu studieren, ist die katalytische Zersetzung des Hydroperoxyds geeigneter. Sie ist zwar bei Stoffmischungen keine genau additive Eigenschaft, Maxima und Minima der Katalyse im Verlauf einer Festreaktion deuten aber doch mit Sicherheit auf Aktivierungen und Desaktivierungen hin. Die Katalyse ist jedoch ein so empfindlicher Maßstab der Aktivität, daß ihr Absolutwert von der Alterung der Oberfläche stärker beeinflußt wird als von ihrem Zustand im Augenblick der Herstellung. In einem vergleichbaren und nicht zu vorgeschrittenen Alterungszustand jedoch (d. h. innerhalb einer isothermen Reihe) zeigt sie uns, daß die katalytische Aktivität und die Zersetzungsreaktivität parallel gehen.

Aus diesem Ergebnis darf geschlossen werden, daß die Beschleunigungen, die die Pyritzerersetzung während ihres Verlaufes erfährt (und die bei streng isothermer Arbeit auf der Heizwaage auf den Bereich 20–30 Proz. beschränkt sind), nicht quantitative Änderungen der Oberflächenentwicklung sind, sondern qualitative Änderungen der Aktivität, daß also im Verlauf der Zersetzung neue aktive Bezirke entstehen. Dieses Ergebnis steht in guter Übereinstimmung mit der von Schwab und Philinis (1) ausgesprochenen und belegten Vorstellung, daß das gerade bei 20–30 Proz. Zersetzung entstehende FeS-Gitter eine autokatalytische Wirkung auf die Zersetzung des angrenzenden Pyritgitters ausübt. Wir können das jetzt auf Grund der festgestellten fremdkatalytischen Wirksamkeit der Phasengrenzen dahin interpretieren, daß in ihnen im Sinne der Anschauung von Schwab und Schultes (7) Zentren erhöhten Energieinhalts vorliegen.

Zusammenfassung.

Es wird die Methode der Farbstoffadsorption zur Oberflächenbestimmung von Mischungen von festen Pulvern geprüft und Additivität der Adsorption festgestellt. Fuchsin aus wässriger Lösung wird an Pyrit in unimolekularer, Kristallviolett in etwa siebenmolekularer Schicht adsorbiert.

Die katalytische Zersetzung des Wasserstoffperoxyds ist demgegenüber keine streng additive Eigenschaft, sondern es treten höchst unerwartete Einflüsse der Komponenten aufeinander je nach der Vorgeschichte auf. Jedoch lassen sich aus stärkeren Abweichungen von der Additivität immer noch Rückschlüsse, diesmal auf Aktivitätsänderungen der Oberfläche ziehen.

Beide Methoden werden auf die Zwischenzustände der Pyritzerersetzung angewandt. Es ergibt sich, daß die dabei auftretende vorübergehende Vergrößerung der Feinoberfläche in keiner Beziehung zur Zersetzungsgeschwindigkeit steht, daß dagegen die katalytische Zersetzung des Hydroperoxyds mit der Zersetzungsgeschwindigkeit des Pyrits selbst parallel geht. Daraus wird geschlossen, daß die in bestimmten Stadien erhöhte Zersetzungsgeschwindigkeit des Pyrits auf der Neubildung aktiver Stellen, höchstwahrscheinlich in Grenzzone, beruht.

Schrifttum.

1. G.-M. Schwab und J. Philinis, Z. anorg. Chem., im Druck.
2. Letzte Zusammenstellung: G. F. Hüttig, Handbuch der Katalyse, herausg. von G.-M. Schwab (Wien 1943), 6, 318ff.
3. Vgl. R. Fricke sowie K. Zimens, ebenda, 4, 83 bzw. 194.
4. G.-M. Schwab und H. Schultes, Angew. Chem. 45, 341 (1932).
5. G. F. Hüttig, Kolloid-Z. 104, 189 (1943).
6. K. Starke, Z. physik. Chem. Abt. B 37, 81 (1937).
7. G.-M. Schwab und H. Schultes, Z. physik. Chem. Abt. B 9, 265 (1930).

W. J. Schmidt 60 Jahre alt.

Zum 21. Februar 1944.

Kolloidchemie und Zoologie haben gewöhnlich noch so wenige Berührungspunkte, daß man das Wort Kolloid in den meisten Handbüchern der Zoologie vergeblich sucht. Zwar sind die Tiere in der Hauptsache aus gallertigen Stoffen aufgebaut, und die chemischen Abläufe können durch diese Kolloidbeeinflussung von denen in einfachen Lösungen wesentlich abweichen. Aber der Blick der Zoologie war früher mehr auf das Ganze gerichtet. Der Feinbau und seine Erforschung wurde lange Zeit mehr als ein Grenzgebiet aufgefaßt.

Man könnte eine Einteilung der Naturforscher versuchen nach ihrer Neigung zum kosmisch-großen der Astronomen bis zum Kleinsten beim Elektroniker. Dem jetzt sechzigjährigen Ordinarius der Zoologie in Gießen (Mitglied des Vorstandsrats der Kolloid-Gesellschaft) liegt hauptsächlich das Gebiet der kolloiden Größenordnung und des nächst angrenzenden Größeren. Während seiner Entwicklung ist die strukturelle Erforschung mit Hilfe der Röntgenstrahlen zu noch kleineren Formen vorgedrungen. Er hat aber richtig erkannt, daß für die von ihm bevorzugte Größen-



W. J. Schmidt

ordnung die alte Optik nicht allein genüge, sondern hier auch Vorteile von den Röntgenverfahren und der Elektronenmikroskopie habe. Besonders wertvoll ist ihm das Arbeiten mit polarisiertem Licht geworden, nachdem er die Vorarbeiten des Mikroskopikers Ambronn und des Histologen V. v. Ebner kennengelernt hatte. Er erfaßt damit den Feinaufbau sowohl von anorganischen als auch von organischen Stoffen. Was W. Biedermann hinsichtlich des Kalks der Molluskenschalen begonnen hatte, ergänzt er durch Polarisationsmikroskopie der Knochen und der Zähne. Zu den organischen Bestandteilen wurde er

durch die Untersuchungen der Haut niederer Wirbeltiere von F. Leydig geführt. Unter ständiger Verwertung der neuesten Fortschritte der Optik hat er sie auf viele andere organische Stoffe ausgedehnt. Um seinen Erfolgen gerecht zu werden, müßte man wenigstens einige der schematischen Zeichnungen bringen, welche er zur Veranschaulichung seiner Vorstellungen von der Anordnung der Eiweiße, Lipoide usw. im Protoplasma gebracht hat. Mit Hilfe des angefügten Schrifttums sind diese leicht nachzuschlagen.

Hätte Wolfgang Ostwald den Plan noch ausführen können, diese Begrüßung zu schreiben, so wäre ihm das als Verfasser von „Licht und Farbe in Kolloiden“ ungleich besser gelungen.

Aber auch der spärliche Ersatz möge den noch jugendlichen Forscher anregen, seine „Beiträge zur zoologischen Kolloidchemie“ weiter fortzusetzen.
R. E. Liesegang.

Veröffentlichungen von W. J. Schmidt, Gießen.*)

1. 1908 Beiträge zur Kenntnis des Weichkörpers und der Fortpflanzung der Castanelliden (Bonn) (Dissertation), 39 Seiten.
2. 1911 Beobachtungen an der Haut von Geckolepis in Voeltzkows Reisen in Ostafrika. Wiss. Erg.-Bd. 4, 331—351.
3. 1912 Studien am Integument der Reptilien. I. Die Haut der Geckoniden. Z. Zool. 101, 139—258.
4. 1912 Dasselbe II. Hautverknöcherungen von Heloderma. Zool. Jb. 15, 219—228.
5. 1912 Dasselbe III. Über die Haut der Gerrhosauriden. Zool. Jb. Anat. 35, 75—104.
6. 1917 Dasselbe VIII. Über die Haut der Acrochordinen. Zool. Jb. (Anat.) 40, 155—202.
7. 1919 Über Riesenepithel und Drüsenzellen in der Haut des Laubfrosches. Anat. Anz. 51, 535—547.
8. 1919 Vollzieht sich Ballung und Expansion ... in den Melanophoren von Rana usw.? Biol. Zbl. 39, 140—144.
9. 1920 Die Ontogenie der glatten Muskelzellen in der Froshhaut, Z. allg. Physiol. 18, 317—340.
10. 1920 Über Schuppenrudimente und Hautsinnesorgane bei Emyda granosa. Zool. Anz. 52, 11—21.
11. 1921 Über die Umwandlung von Schleimgewebe in Fettgewebe in der Hirnhaut der Knochenfische. Arch. mikrosk. Anat. 95, 414—432.
12. 1921 Die Panzerhaut der Weichschildkröte Emyda usw. Arch. mikrosk. Anat. 95, 186 bis 246.
13. 1921 Ergebnisse einer Untersuchung über Bau und Bildung der Perlmuttersubstanz. Biol. Zbl. 41, 250—252.
14. 1921 Einige Ergebnisse einer Untersuchung über den kristallogr. Charakter der Prismen in den Muschelschalen. Biol. Zbl. 41, 135—137.
15. 1921 Walter Friebois' Anschauungen über den Bau der Epidermis im Lichte vergleichend, histologische Betrachtung. Dermat. Z. 36, 1—28.
16. 1921 Sphaerobactrum und Bau und Bildung der Perlmuttermasse. Verh. d. Zool. Ges. 26, 59—60.
17. 1922 Über den Aufbau der Schale von Nucula. Arch. mikrosk. Anat. 96, 171—181.
18. 1922 Einiges über den Bau der Kalkschale des Vogeleies. Verh. Zool. Ges. 27 (Vortrag Nr. 61).
19. 1923 Bau und Bildung der Perlmuttermasse. Zool. Jb. (Anat.) 45, 1—148.
20. 1923 Fehlt dem menschlichen Haar eine Cuticula usw.? Arch. Dermatologie Syphilis 144, 237—250.
21. 1924 Die Bausteine des Tierkörpers in polarisiertem Lichte (Bonn). 528.
22. 1924 Über den Feinbau tierischer Fibrillen. Naturwiss. 12, 269—275 und 296—303.
23. 1924 Über die thermische Verkürzung der Elastoidfäden usw. Z. Biol. 81, 193—207.
24. 1925 Über den Bau und Bildung der Prismen in den Muschelschalen. Mikrokosmos 12, 49—54 und 73—77.
25. 1925 Über den feineren Bau der Cuticula des menschlichen Haares. Arch. Dermatologie Syphilis 148, 470—477.
26. 1925 Doppelbrechung und Feinbau des Zahnschmelzes. Sitzungsber. Niederrh. Ges. Natur- u. Heilkunde 1—19.
27. 1926 Über pleochroitische Fettfäden auf den Nadeln gespießter Insekten. Kolloidchem. Beih., Ambonn-Festschrift 51—63.
28. 1926 Perlmutter und Perlen. In: Handb. d. tier. Rohstoffe, herausgegeb. von W. Arndt und F. Pax. 2, 122—160.
29. 1928 Der submikroskopische Bau des Chromatins. I. Über die Doppelbrechung des Spermienkopfes. Zool. Jb., Allgem. Zool. 45, 177—216.
30. 1928 Der submikroskopische Bau der tierischen Gewebe, erschlossen aus der Polarisationsoptik. Arch. exper. Zellforsch 6, 350—366.
31. 1928 Der submikroskopische Bau der Hornfibrillen, erschlossen aus der Polarisationsoptik des menschlichen Kopfhaares. Dermatol. Z. 53, 535—545.
32. 1928 Die Ergebnisse der Nägelschen Mizellarlehre bei der Erforschung des Organismus. Naturwiss. 16, 900—906.
33. 1929 Die polarisationsmikroskopische Erforschung des Tierkörpers. X. Congr. intern. Zool. Budapest 1927. 578—582.
34. 1929 Rheoplasma und Stereoplasma. In: Protoplasma 7, 353—394.
35. 1929 Feinbau und Färbung tierischer und pflanzlicher Fasern (Vortrag). Z. angew. Chem. 42, 744.
36. 1929 Submikroskopischer Bau und Färbung des Chitins. 3. Wandervers. Deutscher Entomologen, Gießen. 100—103.
37. 1931 Dichroitische Färbung tierischer und pflanzlicher Gewebe. In: Abderh. Handb. biol. Arb.-Meth. Abt. 5, Teil 2/II, 1835—1924.
38. 1932 Der submikroskopische Bau des Chromatins. II. Über die Doppelbrechung der Isosporenkerne von Sphärozoen. Arch. Protistenkunde 77, 463—490.
39. 1932 Über Paraffinreste in Zellkernen und anderen Gewebeteilen bei Schnittpräparaten. Z. wiss. Mikroskopie mikroskop. Techn. 49, 84—91.
40. 1932 Submikroskopischer Bau des Chromatins. III. Über die Doppelbrechung der Isosporenkerne von Thalassicola. Arch. Protistenkunde 78, 613—627.

*) Wegen zeitbedingten Raummangels Beschränkung auf die Abhandlungen, welche zur Kolloidchemie in Beziehung gebracht werden können. Bis 1938 befindet sich eine vollständige Liste in den Berichten der Oberhessischen Gesellschaft für Natur- und Heilkunde zu Gießen, Bd. 18.

41. 1932 Über Bedeutung und Herstellung kollagenfreier Knochenschliffe. *Z. wiss. Mikroskopie mikroskop. Techn.* **49**, 417—426.
42. 1934 Polarisationsoptische Analyse des submikroskopischen Baues von Zellen und Geweben. In: *Abderh. Handb. biol. Arb.-Meth. Abt. 5, Teil 10* (Berlin und Wien), 435—665.
43. 1934 Über eigenartige Veränderungen von Zellulosefäden in Kanadabalsampräparaten. *Z. wiss. Mikroskopie mikroskop. Techn.* **51**, 2—11.
44. 1934 Gewebe der Tiere: Submikroskopischer Bau. In: *Handwörterb. der Naturwiss.* 2. Aufl. **5**, 167—179.
45. 1934 Ein einfacher Versuch zur Demonstration von Lamellardoppelbrechung. *Z. wiss. Mikroskopie mikroskop. Techn.* **51**, 364—369.
46. 1935 Einige Verfahren zur mikroskopischen Bestimmung der Brechzahlen von Zellen und Geweben. In: *Abderh. Handb. biol. Arb.-Meth. Abt. 5, Teil 10* (Berlin und Wien 1935), 827—875.
47. 1935 Dichroitische Gold- und Silberfärbung des Außengliedes der Sehzellen vom Frosch. *Z. wiss. Mikroskopie mikroskop. Techn.* **52**, 8—23.
48. 1935 Silber- und Golddichroismus quergestreifter Muskelfasern. *Z. wiss. Mikroskopie mikroskop. Techn.* **52**, 397—405.
49. 1936 Über die Orientierung der Kristallite im Zahnschmelz. *Naturwiss.* **24**, 361.
50. 1936 Doppelbrechung von Chromosomen und Kernspindel in der lebenden Zelle. *Naturwiss.* **24**, 463.
51. 1936 Doppelbrechung von Chromosomen und Kernspindel in der lebenden, sich teilenden Zelle. *Verh. Dtsch. Zool. Ges.* **268**.
52. 1937 Doppelbrechung von Chromosomen und Kernspindel und ihre Bedeutung für das kausale Verständnis der Mitose. *Arch. exper. Zellforsch.* **19**, 352—360.
53. 1937 Über die Kristallorientierung im Zahnschmelz. *Naturwiss.* **25**, 43.
54. 1937 Über die Orientierung der Kristallite im einzelnen Schmelzprisma. *Naturwiss.* **25**, 283—284.
55. 1937 Über den Einfluß der Dehnung in Starre versetzter Muskelfasern auf ihr Bild im polarisierten Licht. *Z. Zellforsch.* **26**, 733 bis 743.
56. 1937 Über Schillerfarben bei Käfern, insbesondere den Prismentyp der farberzeugenden Lage. *Verh. Dtsch. Zool. Ges.* **111**—188.
57. 1937 Über natürlichen Dichroismus tierischer Gewebe. *Z. wiss. Mikroskopie mikroskop. Techn.* **54**, 379—389.
58. 1938 Molekulare Bauweisen tierischer Zellen und Gewebe und ihre polarisationsoptische Erforschung. *Naturwiss.* **26**.
59. 1938 Doppelbrechung und Röntgendiagramm der Nucleinsäure und Feinbau der Chromosomen. *Naturwiss.* **26**, 413.
60. 1938 Polarisationsoptische Analyse eines Eiweiß-Lipoid-Systems, erläutert am Außenglied der Sehzellen. *Kolloid-Z.* **85**, 137—148.
61. 1938 Die Entwicklung der Lehre von der tierischen Zelle und ihr heutiger Stand und Wert. *Protoplasma-Monographien* **17**, 67 bis 167.
62. 1939 Über den Wandel der Doppelbrechung bei der Azetylierung des Chitins. *Z. wiss. Mikroskopie mikroskop. Techn.* **56**, 52—56.
63. 1939 Über physikalische und chemische Eigenschaften des Sekretes, mit dem *Pediculus capitis* seine Eier ankittet. *Z. Parasitenkunde.* **10**, 729—736.
64. 1939 Der molekulare Bau der Zelle. *Nova Acta Leopoldina*, N. F. **7**, 24.
65. 1939 Über Doppelbrechung und Feinbau der Kernmembran. *Protoplasma* **32**, 193—198.
66. 1939 Über die Doppelbrechung der Membran fixierter Kerne. *Z. Zellforsch.*, Abt. A **29**, 280—282.
67. 1939 Einige Unterrichtsversuche zur Doppelbrechung der Elastinfasern. *Kolloid-Z.* **89**, 233—237.
68. 1939 Polarisationsoptische Erforschung des submikroskopischen Baues tierischer Zellen und Gewebe. *Verh. Dtsch. Zool. Ges.* **303** bis 389.
69. 1940 Beiträge zur Kenntnis des Gold- und Silberdichroismus. *Protoplasma* **35**, 55—64.
70. 1941 Die Doppelbrechung des Protoplasmas und ihre Bedeutung für die Erforschung seines submikroskopischen Baues. *Ergebnisse der Physiologie, biologischen Chemie und experimentellen Pharmakologie* **44**, 27—95.
71. 1941 Ermittlung der Grundtextur von Gelen an Hand der Doppelbrechung. *Kolloid-Z.* **96**, 135—147.
72. 1941 Über die Metallfarben des Schildkäfers *Aspidomorpha*. *Z. Morph. u. Ökol. Tiere* **38**, 85—95.
73. 1941 Einiges über optische Anisotropie und Feinbau von Chromatin und Chromosomen. *Chromosoma* **2**, 86—111.
74. 1942 Zur Doppelbrechung des Gliagewebes, insbesondere der Müllerschen Stützfaser der Netzhaut. *Zool. Anz.* **138**, 93—96.
75. 1942 Quellung und Lichtbrechung, ein Vorlesungsversuch ausgeführt an Elastoidenfäden. *Kolloid-Z.* **99**, 254—258.
76. 1942 Polarisationsoptische Versuche mit Bienenwachs. *Kolloid-Z.* **100**, 140—151.
77. 1943 Die Mosaikschuppen des *Teinopalpus imperialis* Hope, ein neues Muster schillernder Schmetterlingsschuppen. *Z. Morph. u. Ökol. Tiere* **39**, 176—216.
78. 1943 Neuere Anschauungen vom Bau des Zytoplasmas. *Scientia* **37**, 9—17.
79. 1942 Über das Wesen der Kontraktilitätserscheinungen. *Mikrokosmos* **36**, 41—43.
80. 1943 W. J. Schmidt und M. Schönwetter, Beiträge zur Kenntnis der Krokodileier, insbesondere ihrer Kalkschale. *Z. Morph. u. Ökol. Tiere* **40**, 17—36.

Aus dem Botanischen Institut der Universität Gießen.

Rhythmische Kalziumkarbonatablagerungen auf lebenden Pflanzenzellen.

Von Ernst Küster (Gießen).

(Eingegangen am 26. November 1943)

In den letzten Jahren hatte ich Veranlassung, große Serien von Chara-Präparaten — zumeist von *Ch. foetida*, durchzumustern. Die wohlbekannten Kalkablagerungen waren an meinem von oberhessischen Standorten stammenden und im Gießener Botanischen Garten wuchernden Material im allgemeinen nur mäßig stark entwickelt. Wo relativ reichlich Kalziumkarbonat vorlag, waren die berindeten Internodien bedeckt von einer dichten pelzigen undurchsichtigen Kalkschicht; waren die Ablagerungen minder stark, so lenkte ihre Lokalisation die Aufmerksamkeit auf sich: zwischen Internodial- und Rindenzellen bildeten die Kalkmassen zarte Querbänder, zwischen welchen breite oder schmale Zonen kalkfrei blieben. An den umrindeten Zellen der Blätter fand ich 20 und mehr Bänder; an den Internodialstücken der Achsen waren 60, 80 und noch mehr Kalkbänder häufig abzuzählen.

Die rhythmische Ablagerung des Karbonats erinnerte an die von Arens (1939) beschriebenen Phänomene, an welchen der Genannte seine Lehre von der Multipolarität der Nitellazellen erläutert.

Zum mindesten für die Erklärung der von mir beobachteten Zonen, die sich von den in Arens' Abhandlung dargestellten durch ihre dichte Lagerung unterscheiden, scheint es der vorgetragenen Theorie nicht zu bedürfen; vielmehr bin ich der Meinung, daß die Kalkbänder entwicklungsmechanisch mit den Liesegangschen Ringen und Bänderungen gleichzustellen sind. Auch Arens hat an die Ähnlichkeit der Chara-Ringe und der Liesegangschen Fällungsphänomene gedacht, teilt aber nur in Kürze mit, daß diese mit jenen nichts zu tun hätten.

Arens' Theorie nimmt an, daß der Unterschied benachbarter Queranteile der Chara-Stengel hinsichtlich ihrer Karbonatabgabe auf unterschiedliches physiologisches Verhalten benachbarter Streifenanteile der Zelle weist. Solange von einem solchen an anderen Zellphänomenen der Chara-Internodien nichts zu erkennen ist, möchte ich die Annahme vorziehen, daß alle Queranteile der Chara-Zelle sich hinsichtlich der zur Karbonatausfällung führenden Vorgänge gleich verhalten, daß aber die Keimwirkung, die von den zuerst ausgeschiedenen Karbonatpartikeln ausgeht, es bewirkt, daß erst in größerem oder geringerem Abstand von ihnen weitere Ablagerungen zustande kommen. Die an Chara wahrgenommene Bänderung gleicht durchaus der im anorganischen Versuch bei der rhythmischen Kristallisation (Küster 1914) entstehen-

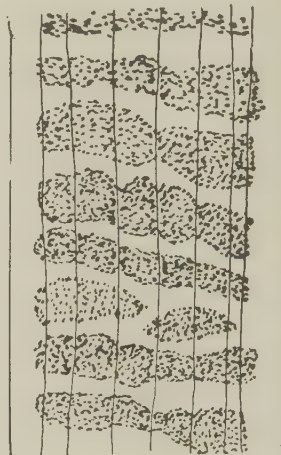


Fig. 1. Stücke einer berindeten Zelle eines „Blattes“ von *Chara foetida*. Die Kalkbänder haben wechselnde Breite; an den zwischen zwei Rindenzellen liegenden Fugen sind sie oft stark verschmälert. Eines der Bänder ist fragmentiert.

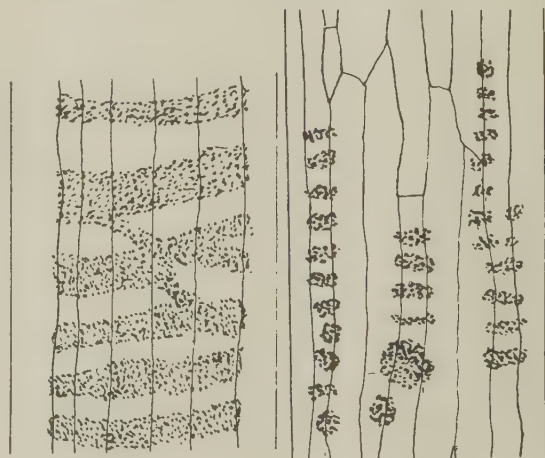


Fig. 2

Fig. 2

Fig. 3

Ebenso. — Die Bänder haben ungefähr gleichbleibende Breite; drei von ihnen sind durch Anastomosen miteinander verbunden.

Fig. 3. Ebenso. — Nur unter einigen Rindenzellen liegen kurze Kalkbänder oder runde Kalkplatten; unter vielen anderen fehlt die Kalziumkarbonatausfällung.

den; der wechselnde Verlauf der Bänder, ihre Anastomosen und Fragmentierungen (vgl. Fig. 2 und 3) sind dem mit totem Material Arbeitenden als alltägliche Funde von seinen Kristallisationsplatten her bekannt. Dasselbe gilt für die „Verwerfungs“-erscheinungen, die Arens an den Nitellen bemerkt hat. Auch diejenigen Kalkbeläge schließlich, die nicht Bänder bilden, sondern die verfügbare Zylindermantelfläche mit polyedri-

schen Platten bedecken, entsprechen den Erfahrungen des anorganismischen Versuchs.

Daß die Membranen der Pflanzenzellen das geeignete Substrat zur Bildung Liesegangscher Zonenfällungen und für rhythmische Kristallisation, insbesondere auch für Kalziumkarbonat abgeben können, ist von zahlreichen Vorgängen der normalen wie der pathologischen Zytogenese her bekannt (vgl. Küster 1931, 45 ff.; Küster 1939; Lanz 1943).

Voraussetzung für die Bildung der Karbonatkrusten ist neben dem Gehalt des Wassers an Bikarbonat die Assimilationstätigkeit der grünen Zellen; indessen sieht man die Krustenbildung keineswegs überall da auftreten, wo jene Bedingungen allem Anschein nach erfüllt sind. Gar nicht selten fand ich bei Laboratoriumskulturen streckenweise die Bekrustung stark, an anderen Internodien derselben Individuen sehr viel schwächer, und stellenweise blieb sie ganz aus. Fig. 3 zeigt einen Anteil eines unregelmäßig umrindeten Internodiums; an manchen Rinden-zellen bilden die Karbonatniederschläge regelmäßige Zonen, andere sind nur an kurzen Strecken

bekrustet, noch andere völlig karbonatfrei. Weiterhin fällt auf, daß die rindenlosen Spitzenzellen der „Blätter“ Kalkmassen oftmals völlig vermissen lassen, auch wenn die unter ihnen stehenden umrindeten Zellen starke Kalkbeläge tragen. Schließlich ist zu bemerken, daß an den Enden vieler Internodien die Kalkproduktion aussetzt und ein kalkfreier Rand oben und unten sich abhebt.

Förderung der Kalkproduktion über das an meinem Material übliche hinaus läßt nicht nur unter den Rinden-zellen, sondern auch an ihrer äußeren Oberfläche kristallinische Karbonatmassen sichtbar werden; diese zeigten indessen niemals die Zonenbildungen wie die zwischen Internodial- und Rinden-zellen liegenden flachen Kalkmassen.

Schrifttum.

- K. Arens, *Protoplasma* 33, 295 (1939).
E. Küster, *Kolloid-Z.* 14, 307 (1914); Über Zonenbildung in kolloiden Medien. 2. Auflage (Jena, 1931); *Ber. Dtsch. Bot. Ges.* 57, 380 (1939).
J. Lanz, *Protoplasma* 37, 337 (1943).

Aus dem Institut für Kolloidforschung und dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Biophysik, Frankfurt a. M.

Der Sahlbomsche Strömungsstrom.

Von Raphael Ed. Liesegang (Frankfurt a. M.).

(Eingegangen am 24. November 1943)

Das kolloide, positive Nachtblau ist nach N. Sahlbom¹⁾ grobenteils auswaschbar, wenn es auf nasses Filtrierpapier aufgetragen wurde, nicht aber nach Auftrag auf trockenes. Daraus und aus ähnlichen Versuchen wurden ein sehr weitgehender Schluß gezogen, der auch in Freundlich's Kapillarchemie als richtig bezeichnet wurde. Nicht der ursprüngliche Ladungsgegensatz, sondern erst der bei der kapillaren Einsaugung entstehende Strömungsstrom sollte den Farbstoff an die negative Faser treiben.

Ein von Gröbler bezogenes Nachtblau zeigte auf nassem Papier nur eine sehr geringe Auswaschmöglichkeit. Bei Abänderung der Versuchsanordnungen, weshalb der angegebene Unterschied hier fast ausblieb, ergab sich, daß auch hier ein zur erwünschten Gleichgestaltung der Außenbedingungen durchgeführtes Arbeiten mit einem je zur Hälfte nassen und trockenen Papier gefährlich ist. Denn der auf Naß aufgesetzte Farbstoff zeigte dadurch eine gesteigerte Beweglichkeit, daß er in der Richtung nach Trocken hin auslief, und zwar in der Nachbarschaft des Trocknen stärker als in größerem Abstand davon. Dabei ist es gleichgültig, ob man den Streifen mit der trocknen oder nassen Seite

nach oben zum Trocknen hängt, oder ob dieses waagrecht auf einer Glasplatte erfolgt. Ursache ist der kapillare Sog nach dem Trocknen hin. Selbst die aufs Trockne gesetzten Tropfen können noch etwas Beweglichkeit erlangen. — Sollte ein dabei entwickelter Strömungsstrom wirksam sein, so hätte er gerade das Gegenteil von dem bewirkt, was Sahlbom annahm, nämlich eine Verminderung des Festhaltens.

Damit wäre schon gezeigt, daß der Deutungsversuch von Sahlbom unrichtig ist. Auswaschverhältnisse bei anderen Farbstoffen sind aber so lehrreich, daß sie Erwähnung verdienen. — Gesättigte Malachitgrünlösung wurde auf das eine Ende eines Streifens Fließpapier aufgesetzt und eintrocknen gelassen. Dieser Streifen wurde senkrecht so aufgehängt, daß er nur mit der Hälfte des Tropfens in Wasser tauchte. Nach oben hin erfolgt der schmale kapillare Aufstieg. Infolge der starken Durchströmung des oberen Tropfenteils ist dieser nach ein oder zwei Stunden sehr viel heller als der ganz untergetauchte untere Teil. Es zeigt das die aus der Textilwäsche bekannte Bedeutung der Wasserbewegung für die Reinigung. (Wenn man photographische Papierbilder rotierend auswäscht, so hat das allerdings einen anderen Grund. Der Austritt des Fixiernatrons aus der Schicht erfolgt nicht

¹⁾ N. Sahlbom, *Kolloid-Beih.* 2, 79 (1910).

kapillar, sondern durch Diffusion. Letztere wird durch die Wasserbewegung befördert, weil dadurch das Konzentrationsgefälle von innen nach außen steiler gehalten wird.)

Quer über die Mitte eines 27 cm breiten (und 40 cm hohen) Blatts Fließpapier wurden nebeneinander je 4 längliche Tropfen Malachitgrün und Rhodamin B aufgebracht und getrocknet. Der Bogen wurde senkrecht 20 cm tief in ein Becken mit Wasser versenkt, so daß gerade die untere Hälfte der Farbtropfen im Wasser stand. Die Entwicklung der voneinander gesondert bleibenden Farbschlieren nach oben ist nach etwa einer halben Stunde vollendet. Beim Herausziehen des Bogens aus dem Wasser findet sich ein ähnliches Bild auf dem unteren Teil. Die Sonderung der tropfenbreiten senkrechten Farbschlieren voneinander kann sogar noch ausgeprägter sein. Kapillarwirkungen des oberen Teils, wie man sie vielleicht im Anschluß an den ersten Versuch erwarten könnte, kommen hier nicht in Betracht. Denn ein oberhalb des Wasserspiegels angebrachter breiter querlaufender Einschnitt, der dort das Kapillare verhindert, ändert das Bild unten nicht im geringsten.

Die Erklärung zeigt eine weitere Versuchsabänderung: In eine mit Wasser gefüllte, 42 cm hohe, 6 cm breite Mensur wird oben ein kurzes, breites Stück Fließpapier eingehängt, das links einen Tropfen Malachitgrün, rechts einen Tropfen Rhodamin B hat. Infolge der Schwerkraft sinken die Farbschlieren nach unten. Zuerst geht das wegen kleiner Wirbelbildungen (denn ent-

entsprechend absinkendem Farbstoff muß Wasser hochsteigen) etwas ungleichmäßig. Nach einer Stunde aber ist die linke Seite der Wassersäule grün, die rechte, scharf abgegrenzt davon, rot. Das erhält sich so etwa eine Stunde. Schaltet man beim vorigen Versuch die Schwerkraft aus, indem man den unteren Teil des Bogens in einer wasserbedeckten Schale senkrecht abbiegt, so bleibt das Auslaufen und die parallele Schlierenbildung aus.

Eine weitere Ausgestaltung des Verfahrens besteht darin, daß man auf (geleimtem) Schreibpapier mit dem Glasstab parallele Linien abwechselnd mit den beiden Farbstoffen anbringt. Da sie nicht auslaufen, kann man 12 auf 10 cm Breite bringen. Beim Einhängen in ein mit Wasser gefülltes Becherglas bilden sich bald 12 abwechselnd farbige parallele Bänder, die auch für hydrodynamische Studien (Wärme-einwirkung usw.) geeignet sind. Unten anhängendes Papier konserviert das Schlierenbild ebenso gut, wenn es geleimt, wie wenn es ungeleimt ist.

Zusammenfassung.

Strömungsströme haben für die Kapillaranalyse nicht jene Bedeutung, welche ihnen Sahlbom und Freundlich zuschrieben. — Das Fließpapier konserviert nur das Getrenntbleiben der Farbschlieren beim kapillaren Aufzug. Für die parallele Sonderung der Farben ist es nicht notwendig. Es bekommt erst Bedeutung, wenn die in der „Scheinoptik“ beschriebenen Porenverstopfungen hinzukommen.

Die Zwischenfilme. Die drei Bereiche der Schmierung.¹⁾

Von A. Marcelin (Paris, Frankreich)*).

Doktor der Philosophie, wissenschaftlicher Mitarbeiter am „Centre National de la Recherche Scientifique“.
(Eingegangen am 6. August 1943)

Ein Schmierfilm, der sich zwischen zwei Oberflächen fester Phasen befindet, kann mit einer Ölschicht verglichen werden, die auf Wasser ausgebreitet ist, also zwischen einer flüssigen und einer gasförmigen Phase, und mit der Wand einer Seifenblase zwischen zwei gasförmigen Phasen. Diese vergleichende Zusammenstellung deckt Analogien auf, die von der Erfahrung

bestätigt werden, und führt zur Unterscheidung dreier abgegrenzter Bereiche der Schmierung, des Bereiches der Schichtfilme — des der flüssigen Filme geringster Dicke — des hydrodynamischen Bereiches.

Die ersten beiden Bereiche entsprechen der „fettigen“ (onctueux) Reibung; der Name „Fettigkeit“ (onctuosité) wird hier nicht mehr verwendet und durch zwei neue Bezeichnungen bestimmteren Charakters ersetzt werden.

Nr. 299: Die Schmierung bei alternierender und diskontinuierlicher Bewegung: Kolben und Zahnräder.

Nr. 300: Bemerkung über die Natur der Zähigkeit der Flüssigkeiten und besonders der Schmiermittel.

Einige Teile der Arbeiten sind erneut entwickelt worden.

*) Übersetzt von H. Dunker (Halle/Saale).

¹⁾ Diese Zusammenfassung erstreckt sich über fünf Arbeiten, die in der Zeitschrift „Mecanique“, bulletin de la Société Française des Mecaniciens (édition Science et Industrie), erschienen sind.

Nr. 295: Die Physik der Schmierung,

Nr. 296: Über Fette, Öle; Friktiogramme,

Nr. 298: Die Bildung und Zerstörung des flüssigen Schmierfilmes. Der Mikrofilmmesser. Die Sicherheitsformel.

I. Zwischenfilme.

Bringen wir Olivenöl auf Wasser, dessen Oberfläche durch die Wände eines Troges begrenzt wird, so kann sich der Zwischenfilm zwischen der Flüssigkeit und dem Gas in drei verschiedenen Zuständen darbieten:

1. Wenn die Ölmenge ausreicht, bildet sich eine homogene Ölschicht auf der ganzen Oberfläche; ihre Dicke ist proportional der aufgetragenen Ölmenge.

2. Wenn die Ölmenge zu gering ist, um die Oberfläche mit einer homogenen Schicht von mindestens 30μ Dicke zu bedecken, breitet sich die Ölschicht zuerst auf der ganzen Oberfläche aus, aber sie ist instabil, sie trennt sich von den Wänden und zieht sich zusammen, bis sie schließlich einige schwimmende Kreisscheiben bildet, die unabhängig von ihrer Ausdehnung 30μ dick sind.

3. Die Wasseroberfläche außerhalb der schwimmenden Scheiben ist von einer einzigen Schicht schwimmender Moleküle bedeckt, die wie die Korkstopfen nebeneinanderstehen; ihre Dicke ist gleichmäßig $2m\mu$.

Der Zwischenfilm zwischen zwei gasförmigen Phasen stellt sich in drei verschiedenen Zuständen dar, die dem Vorhergehenden entsprechen:

1. Eine Lamelle von Seifenwasser, die auf einem Viereck aus Eisendraht ausgespannt ist und senkrecht gehalten wird, ist ein verhältnismäßig dickes flüssiges Blatt, das in dem Maße dünner wird, wie die Flüssigkeit abläuft oder verdampft.

2. Unterhalb einer gewissen Grenzdicke hört das Blatt auf stabil zu sein und zerplatzt, wenn es sich nicht zusammenzieht, in dem es auf seiner Oberfläche im Gleichgewicht mit dem auf seine kritische Dicke zurückgegangenen Flüssigkeitsblatt einen schwarzen Fleck von deutlichem Umriß erscheinen läßt, innerhalb dessen eine so dünne Haut ausgespannt ist, daß sie nicht mehr reflektiert: der schwarze Fleck.

3. Der schwarze Fleck oder genauer die schwarzen Flecke, werden aus einem oder mehreren elementaren Blättchen aufgebaut, deren jedes aus einer

Doppelschicht von Molekülen besteht, die mit ihren aktiven Polen verbunden sind.

Das Studium des Schmierfilms mit dem Friktiographen gestattet in gleicher Weise drei verschiedene Zustände zu unterscheiden, die denen entsprechen, die in den beiden obenstehenden Fällen näher gekennzeichnet wurden.

II. Der Friktiograph.

Der Friktiograph besteht im wesentlichen aus einer Welle und einem Lager; die Reibung ist auf ihre Berührungsfläche lokalisiert (bis auf geringe Anteile wenigstens). Von Reibungsmeßgeräten bekannten Typs unterscheidet er sich durch folgende Einzelheiten (Fig. 1 und 2).

Er enthält eine Torsionswaage, die augenblicklich anspricht und deren kurzperiodische Schwingungen durch ein System von Platte und Ölbad vernichtet werden.

Aus konstruktiven Gründen dreht sich nicht

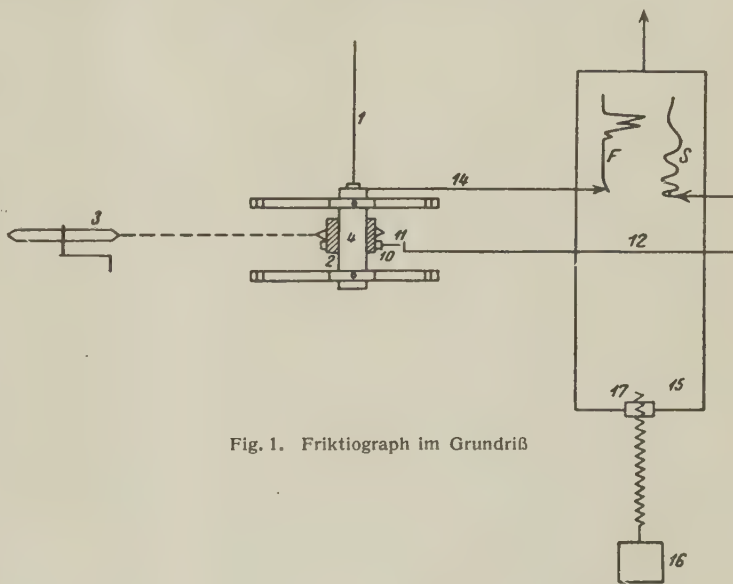


Fig. 1. Friktiograph im Grundriß

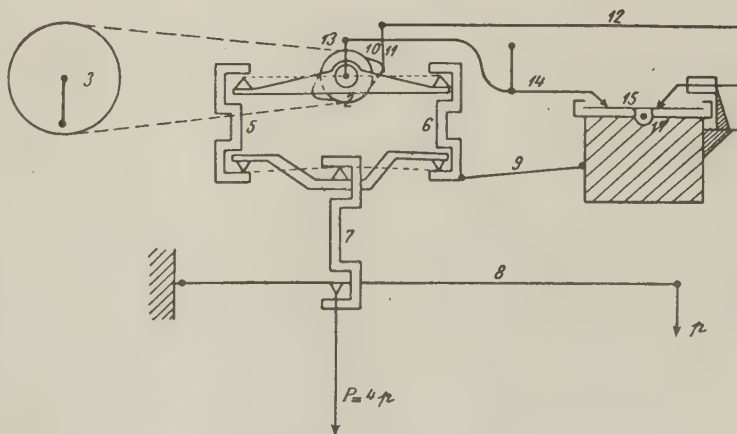


Fig. 2. Friktiograph im Aufriß

die Welle in einer festen Lagerschale, sondern die Schale dreht sich, von einer Übertragung mit Kette, Zahnrad und Kurbel angetrieben, während die Welle, auf deren Achse der Torsionsdraht angebracht ist, in Ruhe bleibt, sobald die Torsionskraft der Reibungskraft gleich ist. Die Welle und die Schale sind gegen Stücke gleicher Abmessungen aus verschiedenen Metallen oder Legierungen austauschbar.

Eine Parallelogramm-Aufhängung gestattet es, eine Last P auf die Achse der Welle selber wirken zu lassen, ohne Trägheitsmomente einzuführen. Diese Aufhängung wird mit Hilfe von Metallarmen verwirklicht, die durch Systeme von Stahlschneiden zusammenhängen. Ein leicht gespannter Draht, der eine Ecke des Aufhänge-Parallelogrammes mit einem festen Punkte des Gestelles verbindet, verhindert alle Schwingungen der Aufhängung.

Die Welle ist hohl und man kann sie durch einen Flüssigkeitsstrom auf jede gewünschte Temperatur bringen.

Schließlich ist der Apparat selbstregistrierend:

Die Schale befindet sich in einer Fassung, die eine elliptische Nockenwelle trägt. Diese

hebt bei jeder Umdrehung zweimal einen kleinen Hebel an, der vermittels einer Übersetzung auf eine Feder wirkt, deren Spitze auf einem mit konstanter Geschwindigkeit vorbeigleitenden Papierband ruht: die von dieser Feder aufzeichnete Kurve S ist sinusförmig.

Die Welle wirkt vermittels eines Hebels und einer Übersetzung auf eine zweite Feder, die der ersten Feder gegenüber angebracht ist und die Kurve F aufschreibt, die die Änderung der Reibungskraft wiedergibt. Die Sinuskurve S und die Kurve F zeichnen sich gleichzeitig genau einander gegenüber auf und entsprechen sich; die beiden Kurven gemeinsame Abszisse mißt eine Zeit.

III. Die Friktiogramme.

Die Versuche werden folgendermaßen ausgeführt: aus der Ruhe betätigt man die Kurbel des Friktiographen derart, daß die Rotationsgeschwindigkeit der Lagerschale in ungefähr 10 Sekunden von 0 auf 800 Umdrehungen/Min. beschleunigt wird. Darauf bremst man das Handrad, um die Geschwindigkeit zu verringern, die in weiteren 10 Sekunden von 800 auf 0 Umdrehungen/Min. fällt.

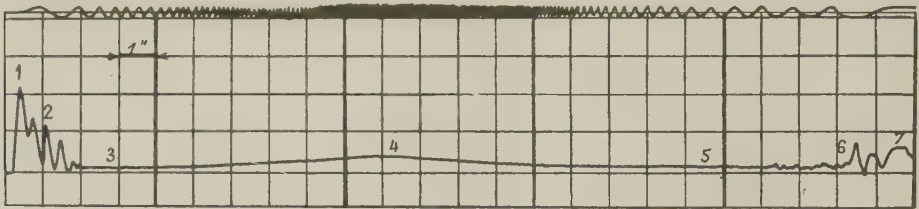


Fig. 3. Friktiogramm mit Pennsylvania mittelmäßig — Last 15 kg.

Fig. 3 zeigt als Beispiel das Friktiogramm eines Mineralöles mittlerer Zähigkeit bei einer Belastung von 8 kg/qcm, auf die horizontale Projektion bezogen. Die Beschleunigung und die Verzögerung übertragen sich auf die Zeichnung durch fortschreitende Zu- und Abnahme der Wellenlänge der Sinuskurve, die die Rotation der Schale als Funktion der Zeit wiedergibt (obere Kurve).

Dazu entsprechend zeigt das Reibungsmoment (Ordinate der unteren Kurve) zuerst einen hohen Wert 1, welcher dem Loslösen der Schale von der Welle beim Anlaufen entspricht. Nach einigen Sprüngen des Reibungsmomentes, angezeigt durch eine gezähnelte Kurve 2 mit abnehmenden Werten der Ordinaten, fällt das Moment auf einen sehr kleinen Wert 3. Der Film hat sich nun gebildet. Man liest auf der Zeichnung ab, daß diese Tatsache bei einer Rotationsgeschwindigkeit von einer Umdrehung in der Sekunde vollendet ist, und dieses nach nur einer halben Umdrehung aus der Anfangslage.

Nachdem der Film gebildet ist, wächst das Reibungsmoment ständig und erreicht seinen höchsten Wert, wenn die Geschwindigkeit durch ihr Maximum geht; die Schmierung ist dann ausschließlich hydrodynamischen Charakters.

Von da ab fällt die Geschwindigkeit, die Reibung nimmt dauernd ab, bis sie einen kleinsten Wert 5 erreicht, und das Friktiogramm wird durch eine neue gezähnelte Kurve 6 abgeschlossen, die beim Anhalten ihre höchste Ordinate 7 zeigt. Die zwei Bereiche (3 und 5), deren einer der hydrodynamischen Reibung vorangeht, deren anderer ihr folgt, repräsentieren die Schmierung durch einen flüssigen Film geringster Dicke, der fast sofort nach dem Anfahren gebildet und erst kurz vor dem Anhalten zerstört wird.

Das Friktiogramm sieht anders aus, wenn man die Last vergrößert (Fig. 4), indem die Anfahr-Ordinate 1 noch höher als im vorigen Fall ist und die Anhalt-Ordinate dazu neigt, der Anfahr-Ordinate gleich zu werden.

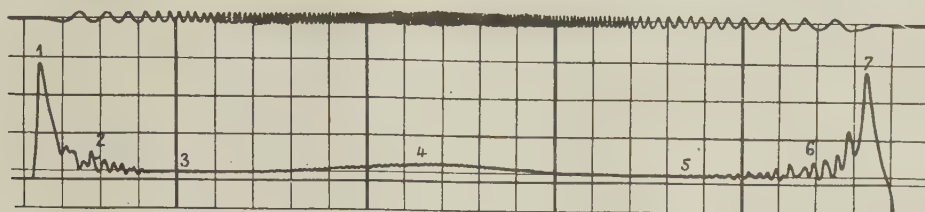


Fig. 4. Friktiogramm mit Pennsylvania mittelmäßig — Last 45 kg.



Fig. 5. Friktiogramm mit Pennsylvania mittelmäßig — Last 3 kg.

Im Gegensatz, dazu erniedrigt sich die Ordinate 1, wenn man die Belastung vermindert (Fig. 5) und vor dem Halten erscheint keine gezackelte Kurve; die Kurve endet mit einer Strecke 5 geringster Reibung, welche anzeigt, daß man das endgültige Anhalten abwarten konnte, ohne daß der flüssige Minimalfilm zusammengebrochen wäre.

Von den in den Fig. 3, 4 und 5 wiedergegebenen Friktiogrammen wenig verschiedene wären bei gleicher Belastung mit drei Ölen verschiedener Viskosität erhalten worden; die Fig. 4 würde unter diesen Bedingungen das Friktiogramm des flüchtigsten Oles, die Fig. 5 die des zähesten Oles darstellen.

Gleichfalls von diesen Bildern wenig verschiedene Friktiogramme wären erhalten worden, wenn man bei gleicher Last mit einem Schmiermittel die Temperatur z. B. von 10 auf 95° geändert hätte; Fig. 4 würde unter diesen neuen Bedingungen das Friktiogramm darstellen, das man bei 95°, Fig. 5 dasjenige, das man bei 10° erhalten hätte, und Fig. 3 dasjenige, das man bei der mittleren Temperatur von 45° erhalten hätte.

Die Friktiogramme machen somit drei verschiedene charakteristische Bereiche der Reibung offenbar: den ersten durch eine gezackte, eine sprunghafte Änderung des Reibungskoeffizienten anzeigende Kurve; den zweiten durch einen kleinsten Reibungskoeffizienten; den dritten durch eine Kurve, die nach allem Augenschein einer Reibung von hydrodynamischem Charakter entspricht. Wir werden die drei Bereiche jetzt gesondert untersuchen.

IV. Erster Bereich: Die Schichtfilme.

Da das Friktiogramm eine wahrheitsgetreue und gedämpfte Wiedergabe ist, muß man annehmen, daß die aufgezeichneten Sprünge nach

dem Start und vor dem Halten eine physikalische Wirklichkeit widerspiegeln; das kann nur die sprungartige Änderung der Dicke des Films sein, ebenso wie die schwarzen Flecke Dickenssprünge in den Seifenwasserhäuten anzeigen. Wenn es sich so verhält, dürfen die Spitzen einer Zackenkurve nicht irgendwelche Werte haben; sie müssen im Gegenteil unter bestimmten Bedingungen (Belastung, Zähigkeit usw.) mit festen Werten übereinstimmen, die den Reibungskoeffizienten von einem primären Schichtfilm aus einer Doppelschicht von Molekülen oder von einem Schichtfilm zweiter Ordnung, der aus zwei primären Schichtfilmen besteht, oder von einem Schichtfilm dritter Ordnung, der durch Überlagerung von drei primären Schichtfilmen entstanden ist, usw. entsprechen. Es ist nicht leicht zu beweisen, daß es sich so verhält, denn die Ordinaten auf den Friktiogrammen sind nur mit einer Genauigkeit von besten Falles ± 2 mm bestimmbar, während die Differenz zwischen den Ordinaten zweier benachbarter Spitzen einer Zackenkurve kaum 4—5 mm überschreitet. Eine Statistik gestattet indessen den Schluß, daß eine Diskontinuität der Reibungsniveaus besteht, wenigstens soweit es Schichtfilme 1., 2. und 3. Ordnung betrifft. Für Schichtfilme höherer Ordnung zeigen die Ordinaten Differenzen, die in dem Maße kleiner werden, wie die Ordnung steigt.

Zahlreiche Friktiogramme sind nacheinander unter identischen Bedingungen aufgenommen worden; alle Zacken sowohl nach dem Anfahren als auch vor dem Halten wurden festgestellt. Das untersuchte Öl war ein dickes Mineralöl. Die Welle war mit 6 kg belastet. Die festgestellten Maße wurden in eine Zeichnung übertragen, wo sie durch äquidistante Punkte in waagerechten Reihen dargestellt sind (Fig. 6). Das so erhaltene Bild läßt ein Reibungsniveau der Höhe 9 erken-

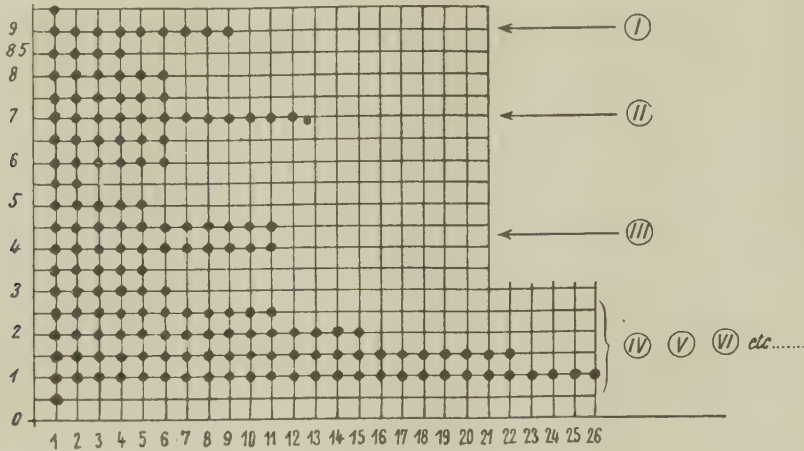


Fig. 6. Statistik der Reibungsniveaus.

nen, welches einem primären Schichtfilm entspricht, ein anderes der Höhe 7, ein anderes der Höhe 4 und dann Werte zwischen 1 und 3, von denen keine bestimmten Niveaus abgetrennt werden können.

Die Reibungsniveaus werden noch durch

verschiedene Friktiogramme aufgedeckt, die eine besonders merkwürdige Analogie zwischen den aufeinanderfolgenden Spitzen nach dem Start und vor dem Anhalten zeigen (Fig. 7). Man bemerkt auf dem Friktiogramm fünf Reibungsniveaus, die sich zweifellos entsprechen.

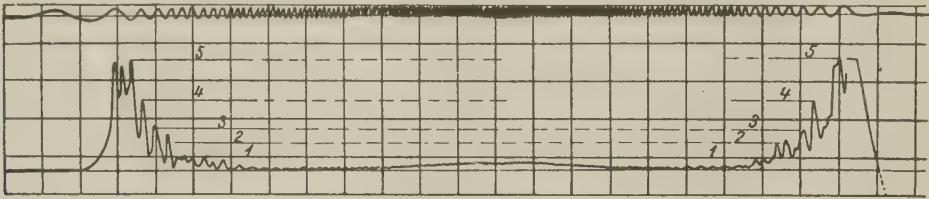


Fig. 7. Friktiogramm mit sich entsprechenden Reibungsniveaus nach dem Start und vor dem Halt.

Die Schichtfilme sind daher vergänglich; es genügt ein kleiner Unterschied in der Geschwindigkeit, um den Reibungskoeffizienten von einem höheren auf ein niedrigeres Niveau springen zu lassen.

Umgekehrt wie bei den Schichtfilmen,

welche die schwarzen Flecke in den Seifenblasen bilden, können die Moleküle, welche die Schichtfilme der Schmiermittel bilden, an den äußeren Phasen nur mittels ihrer aktiven Teile haften, so daß sich die inaktiven Teile gegenüberstehen (Fig. 8).

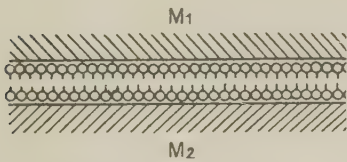


Fig. 8a. Primärer Schichtfilm.

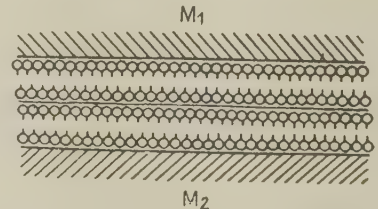


Fig. 8b. Schichtfilm zweiter Ordnung.

Man kann die Größenordnung der Dicke eines Schichtfilmes durch eine allgemeine Methode bestimmen, die darin besteht, eine kleine, gewogene Menge eines Stoffes auf einer großen Oberfläche auszubreiten. Ein solches Experiment wird in einem Explosionsmotor verwirklicht. Das auf die Zylinderwände geworfene Öl wird durch den Vorübergang der Kolbenringe abgestreift. Der an der Wand

haftenbleibende Film ist wegen der Umstände, unter denen er gebildet wird, ein Schichtfilm. Er wird durch die Explosionsflamme verbrannt, dann durch den Aufstieg des Kolbens wieder gebildet. Der Quotient aus dem stündlich verbrauchten Schmiermittelvolumen und der von dem Kolben während dieser Zeit überstrichenen Fläche ergibt die mittlere Dicke des an der Zylinderwand haftenden Filmes. Für einen

Vierzylindermotor von 80 mm Bohrung und 100 mm Hub, 1500 Umdrehungen pro Minute und 12 ccm Ölverbrauch in der Stunde ist diese Dicke $e = 3 \mu$ — sie stimmt mit der Größenordnung der Dimensionen großer organischer Moleküle überein. Die Dicke eines Schichtfilmes zwischen zwei Oberflächen ist die doppelte, 6μ , da e die Dicke der an jeder der Oberflächen haftenden Schicht darstellt.

Da die Oberflächen nicht glatt sind, kann man sich fragen, wie ein aus einer einzigen Molekülschicht bestehender Film noch wirksam sein kann, da die Rauigkeiten eines polierten Metalles eine Tiefe haben können, welche die der molekularen Dimensionen um das Tausendfache übertrifft. Ich nehme an, daß der Schichtfilm sich über die Oberflächen spannt, ohne deren Unregelmäßigkeiten mitzumachen, wie eine Haut von Seifenwasser einen Schwamm umhüllt (Fig. 9).

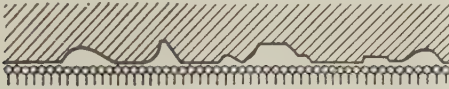


Fig. 9. Schicht von Molekülen an einem Metall.

V. Zweiter Bereich: Der flüssige Film geringster Dicke. Der Mikrofilmmesser.

Im Falle der Seifenwasserlamellen gelangt man ohne Übergang von den Interferenzfarben mit kontinuierlicher Flüssigkeitsphase (einige Mikron Dicke) zu den schwarzen Flecken, welche die Schichtung anzeigen (einige Millimikron). Ebenso scheint es sich im Falle des Schmierfilms so zu verhalten, daß man ohne Übergang von den Schichtfilmen zu dem stabilen flüssigen Film geringster Dicke gelangt; die Dicke des letzteren ist von ganz anderer Größenordnung wie die Dicke der Schichtfilme; man

kann sie, als wenn es sich um ein Metallblatt handelt, mit einer Leere messen:

Die Leere ist kegelig und 60 mm lang; ihre Durchmesser oben und unten betragen 20 mm und 20,03 mm, haben also nur eine Differenz von $\frac{3}{100}$ mm; der Winkel des Kegels ist also sehr klein. Die Höhe der Hülse ist 30 mm.

Der Kegel und seine Hülse sind in ein Gerät eingefügt, dem ich den Namen „Mikrofilmmesser“ gegeben habe.

Die Achse des Systemes Kegel—Hülse ist senkrecht (Fig. 10). Sie wird von einem Träger gehalten, der um diese Achse drehbar ist und der von einem unteretzten Elektromotor in langsame Drehung versetzt wird, etwa 1 Umdrehung/Minute (6 cm/s), welche ausreicht, um den dünnsten flüssigen Film aufrecht zu erhalten, d. h. um zu verhindern, daß die örtliche Wirkung der Unregelmäßigkeiten seinen Zusammenbruch herbeiführt. (Die Friktiogramme haben gezeigt, daß der Reibungskoeffizient praktisch konstant und von der Rotationsgeschwindigkeit unabhängig ist, sofern diese unter 3 Umdreh./Min. beträgt.) Der Kegel ist an einer Waagschale aufgehängt und auf der anderen Waagschale austariert. Ein Draht, dessen eines Ende an einem entfernten Halter befestigt ist, ist tangential an der Waagschale befestigt, die den Konus trägt und verhindert diesen, die Rotation der Hülse mitzumachen. Wenn der Konus und die Hülse vollkommen trocken sind und der Motor steht, stellt man fest, wie tief der Kegel in der Hülse sitzt; dann hebt man den Konus an, versieht mit Öl, legt ein Gewicht auf die Waagschale, schaltet den Motor ein und läßt den Konus unter der Wirkung des von ihm getragenen Gewichtes einsinken.

Während die Hülse weiter rotiert, stellt man nach einigen Augenblicken (20 Sekunden) fest, daß ein Gleichgewicht erreicht ist, derart, daß der Konus weniger tief als im trockenen Zustand eintaucht; dieses Gleichgewicht ist reversibel. Der Kegel taucht tiefer ein, wenn man das Gewicht vergrößert und steigt hoch bei Entlastung.

Aus dem Unterschied der Eintauchtiefe des Konus gegenüber der Ruhe und der Trockne berechnet man leicht die Dicke des Films, der sich zwischen dem Konus und der Hülse befindet; jeder Millimeter Unterschied bedeutet $0,25 \mu$ Unterschied der Filmstärke.

Der Druck p , den der Film trägt, wenn das System im Gleichgewicht ist, ergibt sich daraus, daß seine senkrechte Komponente, multipliziert

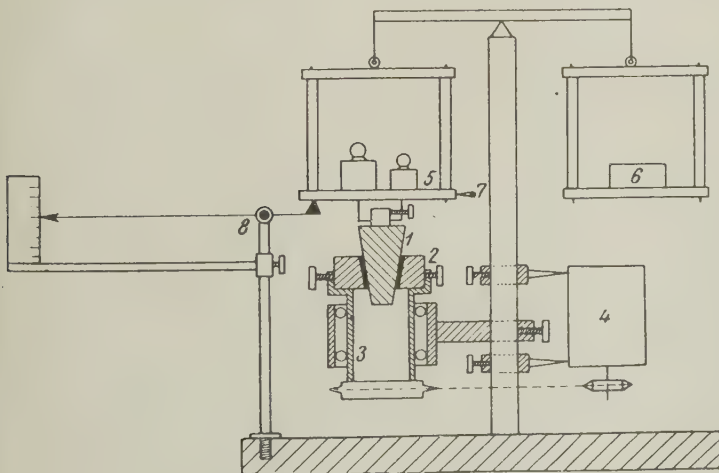


Fig. 10. Der Mikrofilmmesser (Schema).

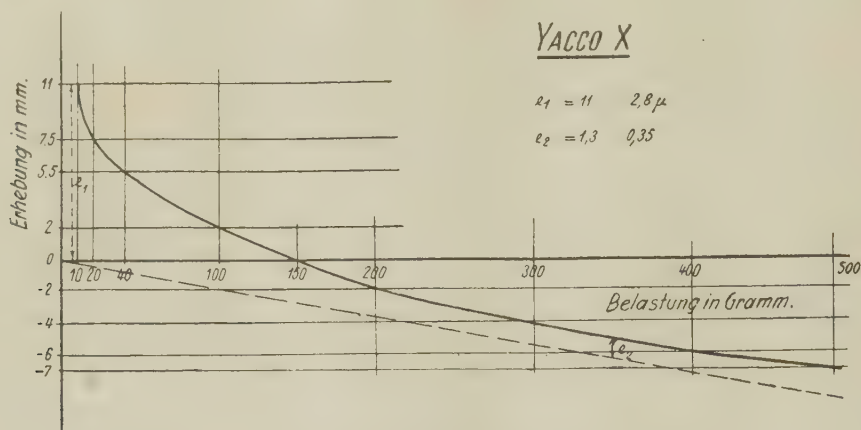


Fig. 11. Erhebung des Konus als Funktion der von ihm getragenen Last.

mit der ganzen Fläche des Filmes, dem Gewicht P auf der Waagschale, die den Konus trägt, das Gleichgewicht hält: $p = 200$ P.

Die Kurve der Erhebung des Konus über seine Eintauchtiefe im trockenen Zustand wird Punkt für Punkt gezeichnet, indem man die Erhebung der konischen Welle als Abszisse, als Ordinate ihre Belastung aufträgt (Fig. 11). Diese Kurve geht zu negativen Ordinaten. Das kommt daher, daß die Hülse sich in dem Augenblick ausdehnt, wo der Film sich zusammen-drückt. Die Dicke des Filmes wird als Differenz erhalten, wenn man die Ausdehnung der Hülse allein kennt; letztere kann experimentell festgestellt werden: wenn man den Kegel entlastet, zieht sich die keinem Drucke mehr unterworfenen Hülse fast sofort wieder zusammen; weil die Zähigkeit des Oles sich unter dem Drucke Null seinem Eindringen in den kapillaren Raum zwischen Konus und Hülse widersetzt, mißt das plötzliche Aufsteigen des Konus sofort nach Entlastung also die Aufweitung der Hülse unter dem betreffenden Druck.

Die Größenordnung der Dicke des flüssigen Minimalfilmes liegt je nach dem Typus des betreffenden Oles und der Belastung zwischen $1,5$ und $0,1 \mu$.

VI. Dritter Bereich: Die hydrodynamische Reibung. Die Natur der Viskosität.

Der hydrodynamische Bereich wird durch die Viskosität des Schmiermittels bestimmt. Es ergibt sich, daß die zähesten Schmiermittel auch diejenigen sind, die im Mikrofilmmesser die größten Dicken des flüssigen dünnsten Filmes ergeben; dieses Zusammentreffen will ich erklären.

Wenn man von einer durch Maxwell aufgestellten Beziehung ausgeht, erhält man für den Fall eines Gases, daß die innere Reibung durch

eine Beziehung der Form:

$$Z = \frac{B \cdot \sqrt{MT}}{D^2} \quad (1)$$

gegeben ist, wo B eine Konstante — M das Molekulargewicht des Gases — T die absolute Temperatur und D den Durchmesser des Moleküls (Mittelpunktsabstand im flüssigen Zustand) bedeuten.

Kann eine solche Beziehung auf Flüssigkeiten angewendet werden? Das ist nicht zweifelhaft, wenn man sich auf die Analogie bezieht, welche zwischen Gasen und Lösungen besteht: man weiß, daß sich die gelösten Moleküle so verhalten, als befänden sie sich im Gaszustand, von dem Lösungsmittel abgesehen; darüber hinaus erlaubt aber die unmittelbare Beobachtung zu erkennen, daß die Teilchen von Gummigutt in wässrigen Suspensionen von der Brownschen Bewegung belebt sind, daß diese Teilchen sich so verhalten, wie es die Moleküle eines Gases täten, wenn die Flüssigkeit, in welcher sie schwimmen, nicht vorhanden wären, und daß die Suspension dem Gesetz idealer Gase gehorcht; die Analogie geht so weit, daß die Ähnlichkeit der Gummigutt-Suspension mit einem idealen Gas die Avogadro'sche Zahl N zu berechnen erlaubt. Nach dieser Beobachtung erklärt sich der Impulsübergang von einer Flüssigkeitsschicht auf eine benachbarte, soweit es sich um gelöste Moleküle handelt in derselben Weise, als handelte es sich um ein Gas. Sie erklärt sich in gleicher Weise, was die Moleküle des Lösungsmittels betrifft, denn man kann keinen Unterschied zwischen gelösten Molekülen verschiedener Arten machen, wie z. B. zwischen solchen, die von der Auflösung eines Stück Zuckers in Wasser oder eines Stück Eisherrühren,ebensowenig wie zwischen letzteren und den Wassermolekülen, die das Lösungsmittel aufbauen.

Wie im Falle des Gases zeigt die Anwendung der Beziehung (1) auf Flüssigkeiten, daß die Zähigkeit proportional der Quadratwurzel aus der Temperatur ansteigen sollte. Aber nicht nur das stimmt nicht, sondern man beobachtet im Gegenteil im allgemeinen und im Falle der Schmieröle im besonderen, daß die Koeffizienten der Zähigkeit abnehmen, wenn die Temperatur ansteigt.

Andererseits vereinigen sie sich fast bei Schmierölen, deren Viskositäten bei 20° sehr verschieden sind, wenn man sie bei Temperaturen von 150—200° betrachtet, also in der Nähe der Siedetemperatur.

Alles erklärt sich, wenn man annimmt, daß Gleichung (1) gültig bleibt, daß aber die Faktoren M und D (die überdies voneinander abhängig sind) nicht die festen Werte haben, die wir ihnen beilegen und die den freien und unabhängigen Molekülen entsprechen würden; d. h. mit anderen Worten, daß die Moleküle sich bei niedriger Temperatur zusammenlagern, um die hochgradigen Polymeren zu bilden, „Molekül motive“, die durch die Steigerung der Temperatur oder des Druckes dissoziiert werden.

Für eine Flüssigkeit, deren Dichte der Einheit nahekommt, ergibt sich die Masse eines Moleküls als Funktion des Durchmessers aus der Beziehung

$$M = \frac{4\pi}{3} \cdot \frac{D^3}{8}; \quad (2)$$

unter Berücksichtigung der Gleichung (2) nimmt der Viskositätskoeffizient Z die Form

$$Z = C \cdot \sqrt{T \cdot D} \quad (3)$$

an, wo C eine Konstante bedeutet. Wenn Z_1 und Z_2 respektive D_1 und D_2 die Zähigkeitskoeffizienten und die Durchmesser der als kugelförmig angenommenen Molekül motive bedeuten, erhält man bei den Temperaturen T_1 und T_2 :

$$\frac{Z_1}{Z_2} = \frac{T_1 \cdot D_1}{T_2 \cdot D_2}. \quad (4)$$

Die numerische Anwendung auf ein Öl vom Typ „Queens Heavy Red“ ergibt

$$D_1 = 125 \cdot D_2.$$

Der Durchmesser der als kugelig angenommenen Molekül motive, bei 50° betrachtet, wäre in diesem Falle 125mal größer als der Durchmesser des auf die Grundtemperatur von 130° C bezogenen „Motive“.

Diese Berechnung hat nur den Wert einer Näherung, denn ich behaupte natürlich nicht, daß die „Molekül motive“ wirklich Kugeln seien; es ist auch nicht nötig anzunehmen, daß sie starr und von unveränderlicher Zusammensetzung sind, ich glaube im Gegenteil, daß man sie als

statistische Gegebenheiten ansehen muß. Kurzum, die Gleichung (4) gestattet, den Durchmesser einer hypotetischen Gruppe von kugelförmigen Molekülen zu berechnen, die dem wirklichen „Molekül motive“ äquivalent sein wird.

Es ist festzustellen, daß die Molekulargewichte der einzelnen verschiedenen Moleküle nur unter solchen Bedingungen bestimmt werden können, wo sie im freien Zustand sind, d. h. bei Temperaturen von 100—200° und daß die Messung der Viskosität unter jenen Bedingungen diese Molekulargewichte genau zu bestimmen gestattet.

Wenn wir $1/1000$ Mikron als Größenordnung von D_2 annehmen, würde das „Molekül motive“ einen Durchmesser von 125 D oder 0,12 μ haben. Nun haben uns die mit Hilfe des Mikrofilm-messers gemachten Messungen gezeigt, daß die äußersten Grenzen für die Dicke der flüssigen Filme geringster Dicke je nach Schmiermittel und Belastung 0,1 und 1,5 μ sind. Daher sind wir berechtigt anzunehmen, daß der flüssige Minimalfilm aus einer Doppelschicht (doppelt wegen der Symmetrie) von „Molekül motive“ besteht und daß der hohe Druck, der in dem flüssigen Minimalfilm herrscht, der zwischen Welle und Lager gepreßt wird (er kann mehrere hundert kg/qcm aushalten) die „Motive“ verkrackt.

So erklärt es sich, daß die zähesten Flüssigkeiten die dicksten flüssigen Minimalfilme bilden, und daß die Dicke der letzteren gleichzeitig mit der Viskosität abnimmt, wenn die Temperatur ansteigt.

VII. Einteilung der Schmiermittel.

Alle Schmiermittel können bei genügend hoher Temperatur als homogene Flüssigkeiten freier Moleküle angesehen werden. Ihre Eigenarten bei niedriger Temperatur hängen von der Bildung von „Molekül motive“ ab, und man kann sie nach diesem Gesichtspunkt in 3 Hauptklassen einteilen:

Klasse A — Die Moleküle bleiben bei niedriger Temperatur frei (Petroleum, Benzin usw. ...). Die Flüssigkeit bleibt dünnflüssig und der hydrodynamische Mechanismus funktioniert erst bei hoher Geschwindigkeit; der flüssige Minimalfilm bildet sich nicht; die Ordinaten SA und DS sind gleich.

Klasse B — Die Moleküle bilden bei niedriger Temperatur freie und unabhängige „Motive“ (Schmiermittel); das Friktiogramm ist vom allgemeinen Typus, der flüssige Minimalfilm bildet sich gleich nach dem Start; die Ordinate SA ist Null oder kleiner als SD und die Gleichheit

von SA und SD wird nur bei höherer Belastung erreicht.

Klasse C — Die Moleküle bilden bei geringer Temperatur gebundene „Molekülmotive“, z. B. derart, daß Ketten oder zellige Geflechte den Wänden mehr oder weniger anhaften (verdünnte Lösungen von Stoffen, die, wenn sie in konzentrierter Lösung sind, Gele bilden, Bentonit usw. ...). Die Flüssigkeit zeigt dann mehr oder weniger die Erscheinung der Thixotropie. Diese Eigentümlichkeit darf nicht mit der Viskosität vermenget werden. Die Friktiogramme ähneln in diesem Falle den mit Stoffen der Klasse A erhaltenen; jedoch erscheint der hydrodynamische Mechanismus bei geringerer Geschwindigkeit. Kein flüssiger Minimalfilm. — Gleichheit der Ordinate SA und SD.

Durch Mischen von Stoffen, die zu den Klassen A, B und C gehören, kann man eine ungeheure Mannigfaltigkeit von Schmiermitteln (Öle und Fette) erhalten, die den verschiedensten Anwendungen angeglichen sind; im allgemeinen wird man sagen können, daß die Eigenschaften einer Mischung nicht stabil sein können, wenn man nicht dafür Sorge trägt, daß die Moleküle, welche „Molekülmotive“ in jedem der Bestandteile der Mischung bilden, frei werden, indem man letztere auf genügend hohe Temperatur erwärmt, damit die dann frei gewordenen Moleküle sich in der Mischung beim Abkühlen zusammenlagern können.

Dabei sind zwei Extremfälle zu unterscheiden, je nachdem man durch Abkühlen „Motive“ von gemischtem Typus, in dem die Moleküle der beiden Typen sich in einem „Motiv“ von einem neuen Typ zusammenlagern, erhält oder im Gegensatz dazu die „Motive“ der beiden Typen in der Mischung ihre Eigenschaften bewahren und nebeneinander bestehen.

VIII. Der Viskositätskoeffizient eines Schmiermittels bei einer bestimmten Temperatur ist keine unveränderliche Größe.

Die Unterscheidung zwischen „freien Motiven“ und „gebundenen Motiven“ war zum Verständnis des folgenden notwendig:

Der Viskositätskoeffizient einer Flüssigkeit kann u. a. durch die Geschwindigkeit gemessen werden, die eine rollende Kugel auf einer schiefen Ebene erlangt, wenn das ganze System in die untersuchte Flüssigkeit eingetaucht ist. Der Apparat, den ich nach diesem Prinzip bauen ließ (Fig. 12), enthält: am oberen Ende der schiefen Ebene eine Klappe, die genau im Augenblick des Abrollens angehoben wird, am unteren Ende das Gegenende eines Zeigers, dessen Gleich-

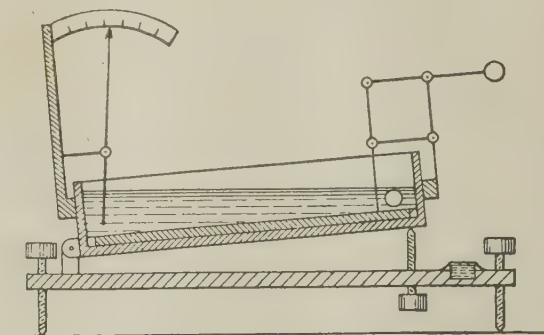


Fig. 12. Viskosimeter.

gewichtsstellung die Endlage der Kugel anzeigt und der ausschlägt, wenn die Kugel ankommt; man mißt die Zeit des Abrollens.

Indem ich so vorging, fand ich, daß die Ablaufzeit einer Kugel von 15 mm Durchmesser in Rizinusöl bei einer Neigung von 5,7 Proz., bei einer Temperatur von 20° 46 Sekunden betrug.

Wenn nach einer Ruhe von 12 Stunden neue Messungen gemacht wurden, die Temperatur die gleiche geblieben und das Rizinusöl während der Ruhezeit in dem Behälter geblieben war, habe ich festgestellt, daß die Ablaufzeiten deutlich länger waren, etwa 50 Sekunden, das sind 8 Proz. Zunahme gegenüber den anfänglichen Messungen. Wenn danach mehrere Messungen nacheinander ausgeführt wurden, bemerkte ich, daß die Ablaufzeit abnahm, um schließlich 46 Sekunden zu erreichen und damit dem Anfangswert gleich zu werden.

Diese Beobachtungen sind allgemein und beziehen sich sowohl auf Glycerin als auch auf ein Mineralöl.

Bei einem sehr zähen Öl habe ich, wenn ich mich auf der Achse des Troges befand, beobachtet, daß die Kugel nicht gradlinig abrollt, indem sie streng einer Linie größter Neigung folgt, sondern daß sie im Gegenteil bald nach links und bald nach rechts ausweicht, daß sie im Zickzack rollt, zu zögern scheint und mitunter sogar, daß sie anhält, um nach einigen Sekunden wieder loszurollen, ganz als ob sie für uns unsichtbaren Hindernissen begegnet, die sie anhalten oder die sie umgeht; ihre abgehackte Bewegung erinnert an die einer Kugel, die bei gewissen Glücksspielen über eine schiefe Ebene rollt und dabei einen Wald von Nägeln durchquert.

Diese Untersuchungen lassen eine Abnahme der Viskosität durch Wirkung äußerer Umstände erkennen. Man wird zu der Annahme gezwungen, daß ein Teil der Moleküle oder der „Molekülmotive“ sich in Ruhe zusammenfindet und sehr lange Ketten bildet, deren Vorhandensein die Bewegung der Kugel aufdeckt; die

Ketten „wachsen“ zweifellos aus den Oberflächen hervor und die Kugel die in dieser so geordneten Flüssigkeit rollt, kann mit einem Ball verglichen werden, den man durch ein Kornfeld rollen würde. Das Schmiermittel in Ruhe ist also vom gemischten Typ und aus „freien“ und „gebundenen“ „Molekülmotiven“ zusammengesetzt.

Bei den vorhergehenden Versuchen kann sogar unmittelbar eine Störung der Flüssigkeit beobachtet werden, wenn die Kugel in Glycerin läuft. Dann hinterläßt die Kugel im Innern der Flüssigkeit eine sichtbare Spur, die fotografiert werden kann (Fig. 13); in diesem Falle findet eine optische Änderung statt und man muß mehrere Minuten warten, bis die Spur verschwindet.

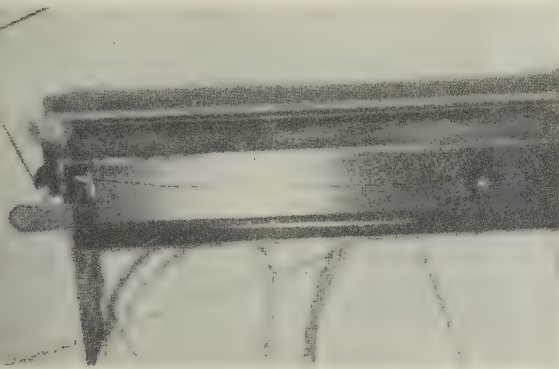


Fig. 13. Spur der Kugel im Glycerin.

IX. Anwendung der drei Bereiche.

1. Das Lager. Der hydrodynamische Bereich ist der normale Bereich, in welchem das Lager läuft; man wählt die Bedingungen so, daß man einen möglichst niedrigen Reibungskoeffizienten hat, und sucht das System dem Bereich des flüssigen Minimalfilmes so nahe wie möglich laufen zu lassen, ohne sich jedoch der Gefahr auszusetzen, in den Bereich der Schichtfilme zu geraten, der antimechanisch und unsicher ist. Wenn es sich um ein Lager mit konstanter Drehzahl und Last handelt, wie bei einem Turbinenlager, ist es leicht, diese Bedingungen einzuhalten; das ist nicht so, wenn sich die Welle mit veränderlicher Geschwindigkeit und Last dreht, wie z. B. die Kurbelwelle eines Automotors; dabei folgen die drei Bereiche beim Start und beim Halten aufeinander; ein Kompromiß ist notwendig; man wird ihn in Kenntnis der Ursache machen; wenn der Motor lange Strecken ohne Anhalten laufen soll, wird man ein sehr dünnflüssiges Öl wählen können, ein zäheres Öl wird vorzuziehen sein, wenn häufig angefahren und gehalten werden soll.

Die Benutzung eines geschmeidigen Lager-

metalles für die Auskleidung der Lager begünstigt die Bildung eines Abdrucks der Welle im Lager und infolgedessen die Ausdehnung der tragenden Fläche im Bereich des flüssigen Minimalfilmes. Die Geschmeidigkeit des Metalles ist im hydrodynamischen Bereich durchaus kein Nachteil.

2. Der Kolben. Die hin- und hergehende Bewegung des Kolbens bedingt in mehr oder weniger schnellem Rythmus einen Ablauf von Reibungszyklen, deren jeder beim Hingang wie beim Hergang einen Start, eine Beschleunigung, eine Verzögerung, ein Anhalten umfaßt.

Obwohl die Einheitsdrucke der Kolbenringe auf die Zylinderwand im allgemeinen nicht sehr hoch werden, ist vorauszusehen, daß die Zyklen der alternierenden Reibung sowohl wegen der hohen Geschwindigkeit als auch wegen der Dünnschicht der Öle bei der Temperatur, die in den Zylindern herrscht, falls es sich um einen Wärmemotor handelt, nicht immer vollständig die charakteristischen Stadien der vollkommenen Rotationsbewegungen zeigen, z. B. in einer zwanzigsten Sekunde; manchmal wird der flüssige Minimalfilm bei einem Hin- und Hergang halten, aber meistens wird der Zyklus im Bereich der Schichtfilme ablaufen, mitunter sogar ausschließlich im Bereich des primären Schichtfilmes. Das zeigt die Untersuchung.

Die alternierende Bewegung ist mit Hilfe eines besonderen Friktiographen untersucht worden, den ich hier nicht beschreibe, der aus einem hin- und herbewegten Reibkörper auf einer Platte besteht, deren durch einen Torsionsdraht kompensierte Reaktionen aufgezeichnet werden. Dieser Apparat erlaubte zu zeigen, daß bei konstanter Viskosität das Vorherrschen eines der drei Bereiche wie bei der Rotation durch Veränderung der Last oder der Geschwindigkeit erhalten werden kann. Zwei Fälle sind zu untersuchen: Wenn es sich um eine Pumpe oder um einen gleichwertigen Mechanismus handelt, kann der normale Schmierbereich noch der hydrodynamische sein, oder besser der Bereich des flüssigen Minimalfilmes.

Wenn es sich aber um einen Verbrennungsmotor handelt, wird der Bereich der Schichtfilme, der bei den Lagern als gefährlicher Bereich angesehen worden war und der nur der Übergang sein konnte, unbedingt der normale; ein anderer Bereich würde einen zu starken Schmiermittelverbrauch mit sich bringen, da der an den Zylinderwänden haftende Film in der Explosionsflamme verbrennen muß.

Die Wahl der Metalle ist nicht mehr gleichgültig; die weichen sind nicht mehr anwendbar, und wenn auch noch gegossene Zylinder angewandt

werden, so neigt man doch dazu, ihnen Zylinder mit behandelter oder ausgekleideter Oberfläche vorzuziehen.

3. Zahnräder. In einem Zahnradpaar nähern sich die Oberflächen der zwei Zähne, die vor dem Eingriff stehen, fortschreitend einander, indem sie den Ölfilm zwischen sich fortschieben; dieser, der zuerst sehr dick ist, nimmt fortschreitend ab, indem er zwischen den beiden sich schließlich berührenden Oberflächen ausgewalzt wird; der Druck wirkt jetzt quer zu dem auf seine geringste Dicke gebrachten Ölfilm, zugleich mit dem Auftreten einer Gleitbewegung der beiden Oberflächen gegeneinander. Dieselbe Folge, aber in umgekehrter Richtung, spielt sich ab, wenn die Zähne auseinandergehend sich voneinander entfernen.

Die Einheitsdrucke, die ein Film an einem Zahnrad aufnimmt, sind außerordentlich hoch; es herrscht nicht mehr der Bereich der Schichtfilme, sondern ausschließlich der des primären Schichtfilmes: eine einzige Doppelschicht von Schmiermittelmolekülen schützt die beiden Metalle voreinander: die drei Typen von Molekülen der beiden Metalle und des Schmiermittels berühren sich; die Verwendung von harten und schwerschmelzbaren Legierungen ergibt sich, sobald die zu übertragenden Kräfte bedeutend sind.

Die Wahl der Metalle hängt also von dem benutzten Bereich ab: geschmeidige Metalle im hydrodynamischen Bereich und dem des flüssigen Minimalfilmes — halbharte Metalle im Falle der Schichtfilme und der niedrigen Drucke — extraharte und unschmelzbare Metalle im Falle des primären Schichtfilmes und der hohen Drucke. Ein Reibungsmetall soll notwendigerweise Gegenstand besonderer Untersuchungen in drei Bereichen werden.

X. Die notwendige Genauigkeit.

Ich beende diesen Bericht mit einer Bemerkung, die vielleicht seine wesentliche Schlußfolgerung ist, nämlich über die Notwendigkeit, die Genauigkeit der mechanischen Konstruktion soweit wie möglich zu treiben.

Eine Maschine, die immer im hydrodynamischen Bereich liefe, würde sich praktisch nicht abnutzen; damit eine Maschine als gut konstruiert angesehen werden kann, genügt es, in diesem Bereich, wenn die Genauigkeit der Konstruktion gleich oder größer als die mittlere Dicke des Schmierfilmes ist, der diesen Bereich unterhält und der, um die Vorstellungen zu präzisieren, auf $\frac{1}{100}$ mm geschätzt werden kann.

Das ändert sich, wenn man von dem hydrodynamischen Bereich zu dem des flüssigen Minimalfilmes übergeht, was der Fall ist, wenn die Geschwindigkeit geringer wird oder die Maschine eine dauernde oder vorübergehende Überbelastung aufnimmt. Es ist dann das Verhalten des flüssigen Minimalfilmes, das die Sicherheit bestimmt. Nun weiß man aber, daß diese von der Ausdehnung der tragenden Oberfläche in diesem Bereich abhängt, und man weiß auch, daß die Dicke des flüssigen Minimalfilmes von der Größenordnung von 1μ ist. Diese Einheit bestimmt die Genauigkeit, die man erstreben muß; und wir müssen von dem Gedanken durchdrungen sein, daß jedesmal ein Fortschritt verwirklicht ist, wenn man sich ihr nähert. Anders gesagt, eine gut berechnete Maschine würde sich nicht abnutzen, wenn die Abmessungen, die Zentrierungen und der Parallelismus der Flächen mit der Genauigkeit des Mikrons verwirklicht wären; desgleichen sollten der Schliff und die Politur der Oberflächen, und, wenn zwei Oberflächen ohne Zwang genau aufeinander passen, der Kontakt entlang der tragenden Linie (Welle und Lager) mit der gleichen Präzision hergestellt sein. Natürlich sollten auf keinen Fall Verbiegungen und Verformungen aller Art geduldet werden, sofern sie nicht durch ihre Größe planmäßig die mechanischen Unvollkommenheiten ausgleichen können. In diesem Zusammenhang hat die nötige Geschmeidigkeit der Lagerlegierungen genau den Effekt, daß sie dauernd Verformungen erlaubt, die imstande sind, die Unvollkommenheiten der Konstruktion auszugleichen und die Abmessungen, Zentrierungen und Paralleligkeiten zu vervollkommen.

Die Bildung organischer Substanz beim Lösen von Eisen.

Von Adolf Ackermann (Berlin). (Eingegangen am 21. November 1943)

Unter dem Titel „Die mikroskopischen Formen des Eisenrostes“ habe ich in dieser Zeitschrift in 3 Abhandlungen, Kolloid-Z. 28, 270 (1921); 59, 49 (1932); 90, 26 (1940), die eigenartigen Formen und Gestaltungsprozesse beschrieben und bildlich dargestellt, die bei der Lösung von Eisen in Säuredämpfen unter Zutritt

von Luft entstehen. In der 2. Arbeit von 1932 habe ich eine Anzahl Reaktionen angegeben, welche den Schluß zulassen, daß die aufgezeigten Formen neben Eisenverbindungen auch organische Substanz enthalten.

Zur Prüfung und Entscheidung dieser Frage habe ich in den verfloßenen Jahren eine große

Anzahl von Lösungsversuchen mit einer Vielzahl von Eisensorten verschiedener Zusammensetzung durchgeführt. Um eine chemisch analytische Bestimmung der Lösungsprodukte durchführen zu können, mußten dabei vielmal größere Substanzmengen angewandt werden, als mit der mikroskopischen Methode möglich ist. Es wurden deshalb Lösungen von Eisenpulvern und größeren Eisenstücken im Reagenzglas sowie in großen Bechergläsern und Schalen unter möglichst ungehindertem Zutritt von Luft durchgeführt.

Die Frage, ob die erhaltenen Lösungen bzw. die aus ihnen ausgefallenen Substanzen organische Substanz enthalten, ist gleichbedeutend mit der Frage, ob in ihnen neben O und H auch C und N nachweisbar ist. Der Nachweis der Bindung freien Luftstickstoffs setzt voraus, daß dieser nicht schon in dem Lösungsmittel in gebundener Form enthalten sein darf. Als Lösungsmittel für die stickstofffreien Eisensorten werden deshalb stickstofffreie Säuren, vor allem chemisch reine Salzsäure verwendet.

Es bedarf wohl keiner Erörterung, daß sich bei der Lösung von Fe in einer Säure das betreffende Eisensalz unter Entwicklung von freiem Wasserstoff bildet, es bedarf auch keiner Erörterung, daß bei kohlenstoffhaltigem Eisen neben diesen Produkten auch die Bildung von Kohlenwasserstoffen verschiedener Zusammensetzung vor sich geht. Die Frage, die hier gestellt wird, ist eine andere. Geht neben diesen genannten Reaktionen noch ein Prozeß einher, der den freien Luftstickstoff zu einer Bindung mit dem Kohlenstoff des Eisens zu einer festen oder flüssigen organischen, vielleicht eiweißartigen Substanz veranlaßt?

Ich habe nun durch eine große Anzahl von vergleichenden Lösungsversuchen mit verschiedenen Eisensorten gefunden, daß in der Tat ein solcher Prozeß bei allen den Eisensorten stattfindet, welche den Kohlenstoff in gebundener Form insbesondere als Eisenkarbid enthalten. Dies ist bei fast allen unseren technischen Stählen und in besonders hohem Grade beim weißen Roheisen der Fall.

Das für meine Versuche verwendete Roheisen hatte z. B. folgende Zusammensetzung:

C	ges. in gebundener Form (als Karbid)	2,56 Proz.
	(Graphit 0,00 Proz.)	
Si		0,23 Proz.
Mn		0,58 Proz.
P		2,59 Proz.
S		0,06 Proz.
Fe		93,94 Proz.
		99,96 Proz.

Die Gefügaufnahme zeigt deutlich ein reines Ferritgefüge. Wenn man solches weißes Roheisen in 1—10proz. chemisch reiner Salzsäure löst, so wird der Ferritanteil des Materials unter stürmischer Wasserstoffentwicklung in Eisenchlorid übergeführt, der Karbidanteil löst sich nur langsam in dem Maße wie die atmosphärische Luft (N_2 und O) Zutritt. Es ist eine bekannte, in den Hüttenmännischen Laboratorien zur Karbidbestimmung angewandte Erscheinung, daß das Karbid bei völligem Luftabschluß unlöslich ist. Im Reagenzglas mit geringer Flüssigkeitsoberfläche geht daher der Lösungsprozeß erheblich langsamer vor sich als etwa in breiten und niedrigen Lösungsschalen. Wenn das Eisen im Überschuß vorhanden ist, geht nach dem Abflauen der ersten stürmischen Gasentwicklung diese unter Bildung von Kohlenwasserstoffen solange weiter, bis die Säure verbraucht ist. Je nach Wahl der Mengen und Formverhältnisse dauert dieser Prozeß einige Tage bis Wochen. Wenn neutrale bis schwach saure Reaktion der Lösung erreicht ist, tritt zunächst eine milchige Trübung ein und dann das Ausfallen eines weißen flockigen Niederschlages, der sich langsam zu Boden setzt. Bei einer Lösungsmenge von 1 Liter in einem Becherglas kann der ausgefallene Niederschlag den Boden des Gefäßes in $\frac{1}{2}$ bis 1 cm Höhe bedecken. Die überstehende Lösung wird abgehoben und der Niederschlag auf gebrannten porösen Ton ausgegossen und in mäßiger Wärme getrocknet. Der poröse Ton saugt ziemlich schnell die Eisenchloridlösung ab, beim Trocknen entstehen in der schleimigen Masse Risse, der trockene Niederschlag kann abgekratzt und beliebig lange ohne Veränderung aufbewahrt werden.

Dieser Niederschlag enthält organische Substanz. Zur Kontrolle meiner Versuche habe ich Proben des Niederschlages zur Elementaranalyse an 2 verschiedene voneinander unabhängige analytische Institute eingesandt mit folgenden Resultaten:

1. FeO	31,5 Proz.	
P ₂ O ₅	39,0 Proz.	
Glühverlust (H ₂ O)	27,0 Proz.	
C	1,8 Proz.	
N ₂	0,55 Proz.	
		99,85 Proz.
2. FeO	16,02 Proz.	} 31,73 Proz.
Fe ₂ O ₃	8,43 Proz.	
O (an Fe gebunden)	7,28 Proz.	
P ₂ O ₅	39,85 Proz.	
Glühverlust (H ₂ O)	26,08 Proz.	
C	1,82 Proz.	
N ₂	0,51 Proz.	
		99,99 Proz.

Beide Analysen stimmen in ihren Ergebnissen, wie ersichtlich, im wesentlichen überein. Es dürfte sich der Hauptmenge nach um ein Eisenphosphat handeln, z. B. Eisen-Hydroorthophosphat $2 \text{FeO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$. Der Gehalt an C und N_2 ist zuzüglich O und H als organische Substanz anzusprechen. Die Bestimmung der organischen Substanz nach Dubel, ausgedrückt durch den Sauerstoffverbrauch zur Oxydation ergab 2,24 mg O pro 0,1 g Substanz. Aus diesem Sauerstoffverbrauch berechnet sich nach Klut die organische Substanz zu 3,52 mg pro 0,1 g, was also 3,52 Proz. organische und 96,48 Proz. anorganische Substanz ergibt.

Der N_2 -Gehalt des untersuchten Niederschlages ist nicht anders deutbar, als daß der beim Lösungsprozeß frei hinzutretende Luftstickstoff gebunden wurde. Wenn man den Lösungsprozeß mit genau gleichen Ausgangsmaterialien, jedoch mit ausgekochter Lösung und unter strengem Luftabschluß macht, entsteht überhaupt kein Niederschlag, was mit der oben erwähnten bekannten Erscheinung übereinstimmt, daß Eisenkarbid bei Luftabschluß unlöslich ist. Daraus geht aber auch hervor, daß der C-Gehalt der in dem Niederschlag gefundenen organischen Substanz aus dem Eisenkarbid des verwandten Roheisens stammt.

Die Frage, ob die gefundenen organischen Substanzen Eiweißkörper sind, ist gerechtfertigt durch die Feststellung, daß das Verhältnis von $\text{C}:\text{N}_2 = 1,8:0,5 = 3,6$, d. h. etwa dasselbe ist, wie es bei bekannten Eiweißkörpern auftritt. Wenn man zu den festgestellten Gehalten an C und N_2 die bei Eiweißkörpern bekannten prozentualen Gehalte an O und H hinzuzählt, erhält man $1,82 + 0,55 + 0,23 + 0,76 = 3,36$ Proz., d. h. ungefähr dieselbe prozentuale Menge an organischer Substanz, die versuchsmäßig durch den Sauerstoffverbrauch (nach Klut) festgestellt worden ist. Ich sehe diese Übereinstimmung

als einen Indizienbeweis dafür an, daß es sich bei der gefundenen organischen Substanz im wesentlichen um eiweißartige Körper handeln muß. Allerdings muß ich dazu feststellen, daß bisher die üblichen qualitativen Eiweißreaktionen versagt haben. Die Biuretprobe, die Sulfosalizylprobe, die Probe nach Castellani, ebenso die Eiweißreaktionen nach Decker, Heller, Esbach fielen bisher sämtlich negativ aus. Man muß jedoch berücksichtigen, daß es sich bei dem Niederschlag nicht um genuines, sondern nur um denaturiertes Eiweiß handeln könnte, welches bei den genannten Reaktionen nicht wieder in Lösung geht. Außerdem ist zu berücksichtigen, daß die organische Substanz nur zu 3,5 Proz. in dem Niederschlag enthalten ist und deshalb eine etwaige in Substanz vor sich gehende Eiweißreaktion durch die gegenwärtige große Menge anorganischer Substanz verdeckt werden kann. Eine Trennung der organischen und anorganischen Substanzen ist bisher nicht gelungen. Beim Versuch eines Auswaschens des Niederschlages zersetzt er sich und geht allmählich unter Braunfärbung in Ferrihydroxyd über.

Trocknet man von dem frischen weißen Niederschlag etwas auf einem Objektträger auf, so kann er mit Eosin, manchmal auch mit Methylblau, gefärbt werden. Mit übermangansaurem Kali wird er intensiv braun. Auch die Lösung nimmt vor dem Ausfallen des Niederschlages bei Zufügen einer genügenden Menge von übermangansaurem Kali eine gelbbraune Farbe an. Auch diese Farbreaktionen zeigen das Vorhandensein organischer Substanz an.

Zusammenfassung.

Bei der Lösung von Eisen mit gebundenem C in verdünnten Mineralsäuren unter Luftzutritt entsteht neben den entsprechenden Eisensalzen auch organische Substanz, welche in der Hauptsache wahrscheinlich Eiweiß ist.

Referate.

I. Grenzschiefforschung

Haul, R.-Dahlem, **Energie- und Ordnungszustand der Atome in Oberflächen flüssiger und fester Stoffe.** (Z. physik. Chem. Abt. B 53, 331, 1943.)

Zusammenhang zwischen Oberflächenenergie und Sublimations- bzw. Verdampfungswärme. Flüssige Edeltgase und Metalle als Beispiele einfacher Flüssigkeiten lassen aus diesem Zusammenhang Schlüsse auf Atomanordnungen an deren Oberfläche ziehen. Auf Grund kristallographischer Überlegungen wird aus der inneren Sublimationswärme die gesamte Oberflächenenergie berechnet. Aus der Oberflächenentropie läßt sich die freie aus der gesamten Oberflächenenergie berechnen. Da es bisher kein zuver-

lässiges experimentelles Verfahren zur unmittelbaren Messung der Oberflächenenergie fester Stoffe gibt, so besteht nur die Möglichkeit einer theoretischen Abschätzung. Dabei wird beachtet, daß im Gegensatz zu der Einheitlichkeit der gesamten Oberfläche die verschiedenen Flächen eines Kristalls je nach ihrer stofflichen Besetzung und ihrem Energieinhalt verschieden sind und daß es ferner darin ausgezeichnete Bereiche gibt, in denen Gitterstörungen die Aktivität erhöhen. Bedeutsam sind solche Überslagsberechnungen für die Deutung der Kristallisation, Adsorption, Katalyse, ferner für die Benetzungen, also Schwimmaufbereitung und Grenzflächenschmierung.

R. E. Lg.

II. Film- und Fadenforschung

Berg, A.-Berlin, **Die Lehre von der Faser als Form- und Funktionselement des Organismus.** (Virchows Arch. pathol. Anat. Physiol. 309, 333, 1942.)

Als niederste Einheit des Lebenden galt einstmal die Faser. Wenig mehr als ein Jahrhundert ist es, seit sie durch die Zelle verdrängt wurde. Aristoteles hatte die Blutgerinnung schon als eine Faserzusammenlagerung aufgefaßt. Bei Hipokrates findet sich der Vergleich von tierischem und Tuchgewebe. Mehrfach war schon vor Schleiden und Schwann die Zelle beschrieben worden (Treviranus 1808, Meyen 1830). Aber die in zwei Jahrtausenden erstarkte Fasertradition verurteilte die Zelle zu Nebensächlichem. Das schildert in Wort und Bild diese 127 Seiten umfassende Dissertation. Liest man z. B. von der Perlschnurfaser, die Milne Edwards 1823 annahm: von dem Aufbau aller Fasern aus Kügelchen von etwa $\frac{1}{300}$ mm Durchmesser, so möchte man sich an Berg, der gewissermaßen der Historiker unserer Rubrik II ist, mit der Bitte wenden, Brücken zu schaffen zwischen dem Alten und Neuesten. Denn Scheide hat ja den Aufbau gewisser Farbstoffäden aufgefaßt als eine Zusammenlagerung scheibchenförmiger Teilchen. Überhaupt hat ja die Kolloidlehre durch die weitgehendere Beachtung der Faserform von Molekülen und Mizellen neuen Aufschwung genommen. R. E. Lg.

Klauditz, W.-Eberswalde, **Zur Technologie verholzter pflanzlicher Zellwände. Untersuchungen über die Zugfestigkeit von Papieren aus Fichten-Sulfitstoffen.** (Papierfabr., Wbl. Papierfabrikat. 1943, 247.)

Im Fichtenholz sind die faserigen Tracheiden durch die pektinöse Mittellamelle ineinander verkeilt und verklebt. Die an Lignin und Kohlehydrat-Begleitstoffen reiche primäre Zellwand mit ihrer mizellar-tangential orientierten Zellulose schafft die Verbindung zwischen der Klebeschicht und der Hauptfestigkeitsschicht der sekundären Zellwand mit ihrer Zellulose. Das dreidimensional vernetzte, intermizellar angeordnete Lignin erhöht die Druckfestigkeit der Tracheidenzellwände. Die begleitenden Kohlehydrate (auch Hemizellulose) verknüpfen als Verbindungsstoffe die Zellulose und das Lignin.

Bei der Zellstoffherstellung wird der Verband der Mittellamellen stark gelockert infolge der Herauslösung des Lignins und der Begleitstoffe. Durch Quellung verlieren die Tracheiden-Restzellwände ihre Starrheit. Die Dehydratisierung bei der Blatt-Trocknung läßt die Berührungsflächen durch die von Kohlehydrat-Begleitstoffen erzeugten Adhäsionen zum festen Papierblatt verkleben. — Wie Laboratoriumsversuche zeigen, muß sich die Zugfestigkeit des Spinnpapiers noch erheblich steigern lassen. R. E. Lg.

III. Kolloidforschung.

Težak, R., **Zur Kenntnis der Fällungsvorgänge.** IV. (Z. physik. Chem. Abt. A 192, 101, 1943.)

Zwischen den größten und kleinsten Konzentrationen der Reaktionskomponenten, bei denen noch die Ausscheidung der festen Phase möglich ist, muß man alle Übergänge von vorwiegenden Koagulationsvorgängen bis zu idealen Kristallisationsvorgängen erwarten. Dabei ist die Kristallisation um so wahrscheinlicher, je mehr sich das Ionenprodukt der Reaktionsteilnehmer dem Löslichkeitsprodukt nähert.

Bei stufenweiser Verminderung der Konzentration an Ag- und Cl-Ionen in der Reaktionslösung wurde ein Fällungsmaximum des AgCl im Gebiet kleiner Übersättigung (~ 10 mal größer als Konzentrationen des Löslichkeitsprodukts) festgestellt. R. E. Lg.

Jacobsen, C. F.-Kopenhagen, **Die Kontraktion, welche das Aufsplitteln der Peptidbindungen synthetischer Substrate durch Trypsin und Chymotrypsin begleitet.** (C. R. Trav. Lab. Carlsberg, Sér. Chim. 24, 281, 1942.)

Bei einer Verdauung des natürlichen Laktoglobulins wurde eine Kontraktion beobachtet, die größer war als die theoretisch berechneten 25 ml je Mol Bindungssplittung. Es war deshalb anzunehmen, daß sie von einer weiteren Moleküländerung begleitet sei. Bei der Splittung des synthetischen Benzoyl-dl-Argininamids durch Trypsin und des Benzoyl-dl-Glyzinamids durch Chymotrypsin stimmen die Werte dagegen mit den berechneten gut überein. R. E. Lg.

Mérigoum, R., **Wirbel in mikroskopischen Tälern beim Aufprallen von Tropfen und Flüssigkeitsstrahlen auf eine feste Ebene.** (J. Physique Radium [8] 3, 209, 1942.)

Auf die Wirbelbildung beim Auffallen warmer Paraffintropfen auf eine Glasoberfläche wird geschlossen aus den mikroskopischen konzentrischen Ringssystemen, welche sich aus jedem Tropfen bilden. Beziehungen zur Viskosität und zur Adhäsion zwischen Paraffin und Glas werden abgeleitet. [Es kann aber der Verdacht geäußert werden, daß es sich bei den konzentrischen Ringen um eine Art von rhythmischer Kristallisation handelt. Ref.] R. E. Lg.

IV. Methoden, Apparate und Analyse.

Recknagel, A.-Berlin, **Das Auflösungsvermögen des Elektronenmikroskops für Selbststrahler.** (Z. Physik 120, 331, 1943.)

Eingehende Durchrechnung der Auflösungsgrenzen für das Emissionselektronenmikroskop. Diese wird vor allem durch die Eigenwellenlängen der austretenden Elektronen beeinflusst und nimmt mit steigender Feldstärke ab. Verf. zeigt, daß in einem speziellen Fall eine Strecke von 5μ noch auflösbar sein sollte. K. Hoffmann.

Ardenne, M. v.-Berlin, **Elektronenmikrokine-matographie mit dem Universal-Elektronenmikroskop.** (Z. Physik 120, 397, 1943.)

Übersicht des Verf. am Schluß: Durch die vom Verf. vorgenommenen Entwicklungen der Objekterhitzungseinrichtung, der Objektreaktionskammer und der Objektbeschattungsvorrichtung hat die Untersuchung bewegter Objekte in der Elektronen-Übermikroskopie seit kurzem aktuelles Interesse gewonnen. Konstruktion und Ausführung einer Vakuumfilmkamera sowie praktische Erfahrungen mit ihr werden mitgeteilt. Durch Druckunterteilung im Mikroskop und weitere beschriebene Maßnahmen wird erreicht, daß keine kritische Austrocknung des Filmes eintritt und er auf diese Weise seine normalen mechanischen Eigenschaften behält. Die Kamera, die seitlich an das Gehäuse der Plattenkamera des Universal-Elektronenmikroskops angesetzt wird, erlaubt während der Leuchtschirmbeobachtung kinematographische Aufnahmen auf Normalfilm bei bis zu 25 Bildern/Sek. Außerdem gestattet sie bei bis zu 2 Bildern/Sek. die Aufnahme langer Bildreihen

mit Leicaformat. Abschließend werden Ausschnitte aus mit der Anlage erhaltenen Filmen wiedergegeben, die im Oktober 1942 vom Verfasser im Harnackhaus vorgeführt worden und mit 2000- bis 5000facher elektronenoptischer Vergrößerung (förderliche Vergrößerung 10000- bis 25000fach) gewonnen sind.

K. Hoffmann.

Turba, F., M. Richter und F. Kuchar, **Quantitative chromatographische Trennung der Monoaminokarbonsäuren.** (Naturwiss. 31, 508, 1943.)

Nach der leichten Trennung der basischen und sauren Aminosäuren von den neutralen und voneinander durch chromatographische Adsorption gelingt hier auch die Trennung von neutralem. Nach Tiselius (1943) werden die aromatischen Aminosäuren viel fester von Tierkohle adsorbiert als die aliphatischen. Man kann so Phenylalanin, Tyrosin und Tryptophan gemeinsam von den übrigen Monoaminosäuren abtrennen. Das Adsorbierte wird eluiert und durch ein Adsorbens von Wolfatit M (der I. G.) geschickt. Im Gegensatz zu Phenylalanin und Tyrosin wird Tryptophan vollkommen zurückgehalten, während die Erstgenannten ins Filtrat gehen. Die Elutionslösung aus wässrigem Pyridin oder Alkohol und Wasser wird nach der Entfernung des Pyridins oder Alkohols durch Verdampfen durch eine Säule aus der Bleicherde Filtrol-Neutrol (H. Bensmann, Bremen) gesandt, wobei die geringen Mengen Aminharz festgehalten werden.

R. E. Lg.

V. Kosmische Physik, Mineralogie und Agrikulturchemie.

Stranski, I. N.-Breslau, **Über die Reißfestigkeit abgelöster Steinsalzkristalle.** (Ber. Dtsch. chem. Ges. 75, 1667, 1942.)

An der Oberfläche von Ionenkristallen befindliche Risse, welche die Reißfestigkeit auf etwa $\frac{1}{1000}$ der gittertheoretischen herabsetzen, lassen sich durch Anlösen beseitigen (Joffe 1924). Es war bisher nicht sicher, welche Ablösungswirkung als primär zu betrachten ist: die Zunahme der Reißfestigkeit selbst oder die Zunahme der Fließgeschwindigkeit. Es ergibt sich, daß die Reißfestigkeitszunahme beim angelösten Steinsalzkristall mit einer gleichzeitigen Erhöhung des Gleitvermögens ursächlich verknüpft ist.

R. E. Lg.

Sander, A., und G. Darmköhler-Braunschweig, **Übersättigung bei der spontanen Keimbildung im Wasserdampf.** (Naturwiss. 30, 460, 1943.)

Entgegen der Regel von W. Ostwald deutet das Flimmern der Wolke an, daß bei -62°C unmittelbar Eiskriställchen aus dem übersättigten Wasserdampf zu entstehen scheinen, ohne daß die Bildung der hier instabilen Wassertropfchen vorhergeht. Zur Deutung wird angenommen: Ein Tröpfchenkeim von Kugelform kann sich nur bilden, wenn sich die neu hinzugekommenen Moleküle zwischen die schon vorhandenen Oberflächenmoleküle hineindrängen. Das braucht beim Kristallkeim nicht stattzufinden, da das neu hinzukommende Molekül nur angelagert, d. h. im Prinzip adsorbiert wird. Der erstere Vorgang setzt eine erhebliche Beweglichkeit der Oberflächenmoleküle voraus; der zweite nicht. Vielleicht verschwindet jene Oberflächenbeweglichkeit bei jener tiefen Temperatur.

R. E. Lg.

Wundt, W.-Freiburg i. Br., **Neues zum Wasserhaushalt.** (Naturwiss. 31, 482, 1943.)

Schätzungen der Verdunstungen, welche die

Menge des auf den verschiedenen Teilen des Festlandes niedergefallenen Wassers auf ihrem Wege zum Meere vermindern. Der in den Wolken vom Meer zum Lande wandernde Tropfen zerfällt auf seiner Wanderung in Millionen kleinster Teilchen. Ein Großteil folgt den allgemeinen Windrichtungen und legt dabei im Laufe eines Jahres ein mehrfaches des Erdumfanges zurück: Was auf dem Festland und mehr noch über dem Meere als Regen niederfällt, wird zum Teil dem Dampfstrom durch Verdunstung kurzfristig zurückgegeben. Ein Teil aber wird vom Erdboden zurückgehalten und ergießt sich durch die Flüsse ins Meer.

R. E. Lg.

Weygand, C.-Leipzig, **Über die molekulare Ordnung in kristallinen Flüssigkeiten.** (Naturwiss. 31, 571, 1943.)

In den schlierigen, leicht beweglichen kristallinen Pl-Flüssigkeiten (nematisch) gibt es wahrscheinlich stäbchenförmige Elemente, während sie in den strukturierten, zähen Bz-Formationen (smektisch) vorzugsweise flächenhaft sein werden. Beim Übergang der isotropen zur kristallinen Pl-Form findet wahrscheinlich primär keine Parallelisierung der Einzelmoleküle statt, sondern eine lineare Verkettung zu längeren Übermolekülen, eine eindimensionale Kristallisation. Dann erst folgt die Parallelisierung. Bei der Bz-Form ist diese Art der Zwischenstufe nicht möglich.

R. E. Lg.

VI. Biochemie und Medizin.

Fischer, A.-Kopenhagen, **Die Bedeutung der Aminosäuren für die Gewebezellen in vitro.** (Acta physiol. scand. 2, 143, 1941.)

Auf Grund jahrzehntelanger Untersuchungen an Gewebekulturen wird der Nachweis erbracht, daß die Proteine durch ein Gemisch bestimmter Aminosäuren ersetzt werden können. Zystin oder andere Aminosäuren mit S-S-Gruppen sind besonders notwendig. Bei ihrer Anwesenheit kann die Anzahl der anderen Aminosäuren beträchtlich vermindert werden. Anscheinend sind die Aminosäuren notwendig zur Bildung von Fermenten. Fischer erwähnt dabei deren Aufbautätigkeit nur in Nebensätzen. Er betont mehr die zerlegende Wirkung für die höher molekularen Proteine. [Daraus wäre zu schließen, daß letztere auch von den ziemlich getrennt liegenden Zellen in den normalen Gewebekulturen nicht durch Phagozytose aufgenommen werden, Geschwulstzellen tun es ohne vorherige Verdauung. Auch in einer späteren Übersicht (Naturwiss. 30, 665, 1943) geht Fischer nicht auf die Nukleoproteine ein, welche Casparsson als so bedeutsam für die Proteinsynthese, also den Übergang vom Niedrigmolekularen zum Kolloiden hingestellt hatte. Er spricht auch nur von den Zellen als Ganzem und trennt nicht die Wirksamkeiten von Protoplasma und Kern. Bennholds Vehikelfunktion der Bluteiweiße, die gelegentlich erwähnt wird, kann neben anderen Wirkungen bestehen. Ref.]

R. E. Lg.

Kosmat, H.-Wien, **Quellungserscheinungen an Pflanzen. I.** (Landwirtsch. Jb. 92, 253, 1942.)

K- und Na-Salze bringen eine Quellung der Epidermiszellen und damit eine Verminderung der Beweglichkeit der Spaltöffnungen. Die Vorstellung, daß K-Düngung durch Permeabilitätsänderung oder Enzymaktivierung die Reaktionsempfindlichkeit der Stomata erhöhe, wird deshalb verworfen. Entsprechende Mineralsalzdüngung kann vielmehr durch die erhöhte Quellung des umgebenden Gewebes die Transpiration und CO_2 -Aufnahme vermindern.

R. E. Lg.

Gersch, M.-Leipzig, **Fluoreszenzmikroskopische Untersuchungen über die Ausscheidung von Farbstoffen bei Periplaneta.** (Z. vgl. Physiol. 29, 473, 1942.)

Speicherung des Fluoreszeins — und ebenso von Indigokarmin — erfolgt im Mitteldarm, in vielen Malpighischen Gefäßen und manchen Fettzellen, nicht aber in typischen Fettzellen und den mit Uraten gefüllten Speicherzellen. Dagegen färben basische fluoreszierende Farbstoffe (Coriphosphin, Trypflavin, Thioflavin, Berberinsulfat) das Protoplasma diffus. — r.

Gersch, M.-Leipzig, **Verteilung und Ausscheidung von Fluorescein bei Aphiden.** (Z. vgl. Physiol. 29, 506, 1942.)

Bei den keine Malpighischen Gefäße aufweisenden Objekten wird der Farbstoff von der stark dehnungsfähigen Rektalblase aufgenommen und ausgeschieden. — r.

Keller, L., **Beobachtungen am Mäuseeierstock nach Vitalfärbung mit Trypanblau.** (Z. Zellforschg 32, 1, 1942.)

Völlig ausdifferenzierte Gewebe speichern den Farbstoff nicht, unreife Mesenchymzellen sehr stark und umgekehrt proportional dem Differenzierungsgrade; funktionstüchtige Zellen speichern in Form kleiner Granulis, entartete und absterbende diffus; schließlich ist den einzelnen Geweben noch ein sie kennzeichnendes Speicherungsvermögen eigentümlich. — r.

Euler, H. v.-Stockholm, L. Ahlström und B. Högberg, **Veränderungen der Hefezellen durch Röntgenstrahlen und durch chemische Substanzen I—II.** (Z. physiol. Chem. 277, 1 und 18, 1942.)

Die durch Röntgenbestrahlung nicht getöteten Zellen vergrößern den Raum um 40 Proz., was als osmotische Erscheinung gedeutet und auf Permeabilitätszunahme zurückgeführt wird. Nach der andern Arbeit soll auch bei der durch Colchicinbehandlung erzielten Zellvergrößerung um 20 bis 50 Proz. primär eine Permeabilitätssteigerung und dadurch eine osmotische Schwellung eintreten. — r.

Blumenberg, W., **Probleme der Virusforschung.** (Klin. Wschr. 22, 629, 1943.)

Mikroskopische Unsichtbarkeit und Filtrierbarkeit, also die Größenordnung, sind als differentialdiagnostisches Kriterium unbrauchbar. Der Virusbegriff ist um so mehr einzuengen, je mehr es gelingt, Erreger dieser Größe auf künstlichen Nährböden, also außerhalb lebender Zellen zu züchten. Gelingt das, so sind sie den Bakterien zuzuordnen. — r.

Oilgaard, E., **Untersuchungen über die Agglutination der Blutplättchen.** (Klin. Wschr. 22, 80, 1943.)

Sie kann im Plasma von Zitratblut durch Zugabe kleiner Mengen von Sublimat, Merkurizyanid oder Saponin herbeigeführt werden. Heparin hemmt das. — r.

Diehl, F., **Zur Histologie der Haut bei Morbus Basedowii und bei Myxödem.** (Klin. Wschr. 22, 386, 1943.)

Wenn auch der Zustand der Haut bei beiden Krankheiten im Schrifttum als gegensätzlich hingestellt wurde, so blieben doch manche Unklarheiten. Diese sollen durch die Annahme aufgeklärt werden, daß bei Basedow zwar viel Hornschicht produziert wird, wegen schlechten Haftens derselben die Haut aber doch dünn bleibt. Das leichte Abfallen sieht

man auch an histologischen Schnitten. So kann hier auch reichlicher Haarwuchs und stärkerer Haarfall bei Basedow nebeneinander genannt werden. Die hornschichtarme, dünne, aber doch verquollene Haut bei Basedow ist für Medikamente wie Salizylsäure leichter durchlässig als die normale Haut. Bei Myxödem ist dagegen die Permeabilität vermindert. — r.

Burgeff, H., **Problematik der Myrorrhiza.** (Naturwiss. 31, 558, 1943.)

Diese „Pilzwurzel“ vergrößert die Oberfläche der Wurzeln der damit befallenen Bäume außerordentlich. Durch die Schwammform der Hyphen wird die Wasserzufuhr im Sinne der Imbibitionstheorie der Wasserleitung von Sachs-Strugger sehr befördert. Kiefern gedeihen nicht auf einem Boden, der nicht den Pilz enthält. — r.

Behringer, H.-Universität München, **Die Krötengifte.** (Chemie 56, 83, 1943.)

Unter den tierischen Giften nehmen die des Krötenhautsekrets eine besondere Stellung ein. Während die meisten tierischen Giftstoffe eiweißähnliche Natur aufweisen oder doch in naher Beziehung zu Aminosäuren stehen, findet sich in den Hautdrüsen der Kröten neben solchen, die chemisch dem Tryptamin nahestehen, eine Reihe stark auf das Herz wirkenden Stoffen, die sowohl ihrem chemischen Bau als auch ihrer pharmakologischen Wirkung nach mit den pflanzlichen Herzgiften der Digitalisgruppe verglichen werden müssen. Nach einer geschichtlichen Erörterung über die bisherigen Kenntnisse der Krötengifte werden die verschiedenen Klassen von Giftstoffen der Kröten tabellarisch zusammengestellt und die Art und Weise der Gewinnung derselben beschrieben. Eingehendere Betrachtungen werden der Konstitution der basischen und der herzwirksamen Krötengifte gewidmet. — r.

Behringer, H.-Univ. München, **Die Krötengifte.** ([Pharmakologie der Krötengifte] Chemie 56, 105, 1943.)

Nach dem Hinweis auf die zahlreichen älteren Arbeiten, die sich mit der Wirkung des rohen Krötenhautsekrets auf verschiedene Tiere befassen, werden die physiologischen und pharmakologischen Eigenschaften der wichtigsten in reiner Form isolierten Krötengiftstoffe näher besprochen. Was die therapeutische Anwendung der letzteren betrifft, so wurde sie auch in neuester Zeit wiederholt empfohlen. Es besteht aber wohl kaum die Aussicht, die Krötengifte wieder allgemein in den Arzneischatz einzuführen, da einerseits die Giftbeschaffung und Herstellung der Präparate schwierig ist und andererseits in den pflanzlichen Drogen und Reinglykosiden eine hinreichende Anzahl klinisch erprobter Heilmittel zur Verfügung steht. — r.

Brøndsted, H. V.-Birkeroed (Dänemark), **Formbildungsprozesse bei einem sehr primitiven Metazoon I.** (Protoplasma 37, 244, 1943.)

Bei der Formbildung eines Gemmulaschwämmchens wirken die Oberflächenspannung des Systems und die Ausbreitung der Randzellen zusammen. In Reihenversuchen mit Glas, Glimmer, Vaseline und Paraffin als Unterlage ergibt sich in derselben Reihenfolge der Stoffe eine Zunahme der Abkuglungstendenz und Abnahme der Ausbreitungstendenz; die Schwerkraft hat keinerlei Einfluß auf die letztere. Noch um ein Vielfaches schneller als auf jenen Unterlagen oder auf Eiweiß, Blut, zer-

riebeinem Schwammgewebe breiten sich von ihrer Basalmembran isolierte Systeme auf dieser aus. Die Randzellen, die auch die Ausbreitung bewirken, breiten sich durch Ausstrecken verschiedenartiger Pseudopodien und Einstürmen durchsichtigen Plasmas in diese aus. — r.

Spek, J.-Heidelberg, und G. Gillissen, **Die Zellmembran der Amöben — eine chromotrope Substanz.** (Protoplasma 37, 258, 1943.)

Der Bericht ergibt, daß das Verhalten des Plasmalemma von *Amoeba proteus* zu metachromatischen Farbstoffen völlig dem chromotroper Substanzen im Reagenzglas entspricht und in allen kennzeichnenden Merkmalen der Fällungsmetachromasie der Histologen gleicht. Mit Neutralrot hat sich zeigen lassen, daß die Membranfärbung auf einer Ausfällung von Membransubstanz durch den Farbstoff beruht. Die metachromatische Färbung bleibt auf die Membran beschränkt, ist keine Vitalfärbung und vom p_H des Außenmediums unabhängig. Die wirksame chromotrope Substanz gehört vermutlich in die Gruppe der Mukoide. — r.

Barg, Tr.-Weihenstephan, **Über die Indifferenzstreifen der Characeen.** (Protoplasma 37, 293, 1943.)

Neben morphologischen Besonderheiten jenes Streifens ist vor allem die auffallend hohe Viskosität des Protoplasmas seiner Zellen und der lang ausziehbaren Plastiden darin hier erwähnenswert. — r.

Gordon, H.-Budapest, **Über die Wirkung denaturierender Agentien auf die Farbstoffdurchlässigkeit überlebender Zellen.** (Arch. exper. Zellforsch 25, 51, 1943.)

Die Beeinflussung der Permeabilität überlebender Flimmerepithelzellen des Froschgaumens für monodisperse, saure Farbstoffe durch H^+ , OH^- , Wärme, Abkühlung und Kohlensäureatmosphäre sinkt im allgemeinen während deren Einwirken, wird aber außer nach Erwärmen in kürzester Zeit restituiert. Trotz der kurzen Einwirkungsdauer handelt es sich vielleicht um oberflächliche Denaturation (Sistieren der Flimmerbewegung). Die Versuche einer Beeinflussung durch Harnstofflösung gelingen nicht [vielleicht weil die Farbstoffdissoziation in Anwesenheit des Elektrolyten nicht genügend zurückgedrängt werden kann. — Unterschiedliche Befunde all jener Agentien bei Lepeschkin an *Spirogyra* und bei Jacobs-Glassman-Parpart an Erythrozyten sind aus der hier kritischeren Versuchsart zu erklären. Ob es sich um Reversibilität der Denaturation handelt, ist unsicher; man könnte auch mit einem Austausch der veränderten oberflächlichen Proteine aus dem Zellinnern rechnen]. Bemerkenswert ist die übereinstimmende Wirkung der Kohlensäure und der H^+ durch Ansäuern des (isotonischen) Tyrodemediums. — r.

Lehotzky, P. v.-Csikvánd, **Die Wirkung des elektrischen Stromes auf den Zellkern.** (Arch. exper. Zellforsch. 25, 74, 1943.)

Die durch Stromdurchfluß erzielte gelloide Veränderung des Chromatins wird jetzt nicht mehr auf Säure-, sondern auf Wärmewirkung zurückgeführt; die nachfolgende Quellung des Kernes soll das Ausbleiben einer Umladung beweisen und auf interpolare Elektrolyse beruhen. Beide Erscheinungen fehlen aber der Elektronarkose, zu deren Analyse solche Versuche früher vom Verf. angestellt wurden. Vielleicht besteht das Wesen der Elektronarkose nicht in kataphoretischer Trennung von Chromatin und achromatischer Substanz, sondern jener des Chroma-

tins und der Kernflüssigkeit (wenn nicht beider Erscheinungen). Verf. tritt jetzt für geringe C_H des lebenden und wenig alterierten Chromatins ein. — r.

Pfeiffer, H. H.-Bremen, **Polarisationsmikroskopische Messungen an Kollagenfibrillen in vitro.** (Arch. exper. Zellforsch 25, 92, 1943.)

Die zwischen den Zellen in Abhängigkeit von deren Stoffwechsel gebildeten Fibrillen erweisen sich nach den Imbibitionsversuchen bei verschiedener Fixierung als Wienerische Stäbchenmischkörper von positiver Eigen- und schwächerer positiver Formdoppelbrechung. Selbstreferat.

Warburg, O., und W. Christian-Berlin-Dahlem, **Isolierung und Kristallisation des Gärungsferments Zymohexase.** (Biochem. Z. 314, 149, 1943.)

Es gelingt den Verfassern, das Hexosediphosphat in Aldo- und Ketotriosephosphat spaltende Gärungsferment Zymohexase des Rattenmuskels aus ammoniakalischer Ammonsulfatlösung kristallin abzuscheiden. Durch die Kristallisation verliert das Ferment von ihm in amorphem Zustand gebundenes Metallsalz, so daß dieses als Wirkgruppe kaum in Frage kommen kann. Die Muskel-Zymohexase wird auch durch Metall-Komplexbildner nicht gehemmt. Hierdurch unterscheidet sie sich von der allerdings noch nicht kristallin erhaltenen Hefe-Zymohexase, die eine dissoziierende Schwermetallverbindung darstellt und von Pyrophosphat, α - α' -Dipyridyl, Zystein und Glutathion gehemmt wird. Die Hemmung durch Zystein läßt sich durch Zink-, Kobalt-, Kupfer- und Ferro-Eisen aufheben. Obgleich durch Einwirkung der Zymohexase lichtsorbiere Substanz entsteht, kann ihre Reaktion auf spektralphotometrischem Wege verfolgt werden, wenn man den Spaltansätzen außer dem spezifischen Substrat Pyridinnukleotid, Arsensäure und das Protein des oxydierenden Gärungsfermentes zusetzt und hier die Bildung des bei $334 m\mu$ absorbierenden Dihydropyridinnukleotids als Testsubstanz für das jeweils entstehende und in Phosphoglyzerinsäure übergehende Triosephosphat ermöglicht. Auf ähnliche Weise läßt sich auch für die Isomerase eine indirekte Testung bewerkstelligen. Sch.

Albers, H., Fr. Endter, W. Künzel, W. Schuler, Th. Weiss und H. Westlinning-Danzig, **Über die hämolytische Wirkung von Säuren und Basen.** (Ein Beitrag zum Ionenbindungsvermögen der Zelleiweiße.) (Biochem. Z. 314, 186, 1943.)

Untersuchungen über die Resistenz von Hammelblutkörperchen gegenüber Säuren führen zu dem Ergebnis, daß zur Erzielung einer 50proz. Hämolyse von zahlreichen geprüften anorganischen und organischen Säuren verschiedener Wertigkeiten nicht etwa gleiche H^+ -Konzentrationen, sondern gleiche Äquivalente nötig sind. Offenbar liegt der Säurehämolyse eine unspezifische permutartige Bindung der Anionen an Eiweißbestandteilen der Blutzelle zugrunde. Die gefundene Gesetzmäßigkeit erstreckt sich nicht auf extrem schwache Säuren wie Phenol und Thiophenol, von denen erst etwa die 20fache der bei stärkeren Säuren benötigten Mengen die 50proz. Hämolyse auszulösen vermag. Ebenso dürften sich die hier nicht untersuchten stark oberflächenaktiven Säuren, bei denen weniger die Eiweißkörper als die Lipoide der Zellmembran als Angriffspunkte dienen, abweichend verhalten.

KOH und NaOH wirken in den gleichen Äquivalentverdünnungen hämolysierend wie die Säuren, was mit dem gleichmäßigen Säure- und Basen-

bindungsvermögen der Eiweißampholyte in Einklang steht. Bei organischen, aliphatischen und aromatischen Aminen wirken sich spezifische Einflüsse aus. Die Dissoziationskonstanten geben keinen Hinweis für die recht beträchtlichen Schwankungen der hämolytischen Eigenschaften, die auch durch die Lipoidlöslichkeit nicht befriedigend charakterisiert werden können. In wenigen Gruppen chemisch verwandter Amine machen sich konstitutionelle Einflüsse bemerkbar, wie sich auch verschiedene Senföle einschließlich des biologisch aktiven Allylsenföls durch gute Übereinstimmung ihrer Hämolysewirkung auszeichnen.

Sch.

VII. Technische Kolloidforschung.

b) Metallurgie.

Hüttig, G. F., T. Freitag-Prag, Technische Hochschule, **Der Frittungsverlauf von Aluminiumpulvern im Vakuum und im Wasserstoffstrom, verfolgt durch Sorptionsmessungen.** Über Reaktionen fester Stoffe, 133. Mitt. (Z. anorg. allg. Chem. 252, 95, 1943).

Es werden Adsorptionsisothermen an Aluminiumpulver, das auf verschiedene Weise vorbehandelt wurde, mit Methanoldampf aufgenommen. Die Auswertung der Kurven liefert im Zusammenhang mit andern Beobachtungen ein Bild des Frittungsverlaufes von Aluminiumpulver. Ferner werden Erweiterungsmöglichkeiten der Langmuirschen Adsorptionsisotherme besprochen.

Eine Zusammenstellung der wichtigsten Veröffentlichungen über Fremdschichten auf der Oberfläche fester Körper ist ein Handbuch der Katalyse, Bd. VI (Beitrag Hüttig, S. 546), Springer Verlag Wien 1943, enthalten.

D.

c) Ton, Zement, Glas, Kohle, anorganische Farbstoffe

Dietzel, A.-Dahlem, **Über Schmelzbeschleuniger für die Glasindustrie.** (Glastechn. Ber. 21, 198, 1943.)

Die 0,3 bis 0,5 Proz. B_2O_3 hatten nicht nur Hitzeersparnis erbracht, sondern auch eine leichtere Verarbeitung des fertigen Glases. Von Flußspat und Fluoriden befürchtete man Trübungen. Wasserhaltiges Ammonium- oder Zinkchlorid kann Borax ersetzen. Wasserdampf wirkt schmelzbeschleunigend weniger durch Umhüllung der Sandkörner als durch seine Mineralisatorwirkung. [Verflüchtigung der SiO_2 .] Die Korngrößenabstufung der Rohstoffe kann manches beitragen.

R. E. Lg.

Dietzel, A., L. Illing und C. Neumann-Kaiser-Wilhelm-Institut Berlin-Dahlem, **Versuche zur Verwertung der Sodaschlacke.** (Chemie 56, 190, 1943.)

Zur Verwertung der Sodaschlacke wurden folgende Wege geprüft: 1. Einführung in gefärbte Gläser (Flaschen- und Schwarzgläser), 2. Einführung in Emails und 3. Aufbereitung durch Auflösen bzw. Aufschließen zur Gewinnung von reinen Alkalisalzen, Braunstein und eventuell auch Schwefel. Bei der Herstellung der Gläser werden dem Glassatz größere Anteile an Sodaschlacke beigegeben. Zur Vermeidung von Blasenbildung wird dem Satz zur Beseitigung des Sulfidschwefels noch Natriumsulfat zugesetzt. Die erhaltenen Gläser haben meist eine grünliche Farbe. Was die Verwendung der Schlacke in Emails betrifft, so gelang es unter Einsparung von Borverbindungen durch Zusatz von verschiedenen Schlackenmengen gute Emails aufzubrennen. Zur Aufbereitung der Sodaschlacke behufs Gewinnung

des wertvollen Gehaltes an Alkali, Mangan und Schwefel wurden die Alkalisalze durch Auslaugung mit Wasser bzw. wässrigen Lösungsmitteln unter verschiedenen Druck- und Temperaturverhältnissen gewonnen, während die Gewinnung des Mangans als Braunstein durch Aufschließen mittels Abfall-Beizsäuren erfolgte.

D.

e] Färberei.

Grund, F.-Leverkuven, **Über Spezialmethoden zum Färben mit Indanthrenfarbstoffen.** (Melliand Textilber. 24, 435, 1943.)

Die regenerierte Zellulose quillt viel stärker als Baumwolle. Noch stärker als in Wasser zeigt sich das in NaOH. Beim Erhitzen der Lösung nimmt diese Quellung ab. Das Aufziehen der Farbstoffe erfolgt bei der regenerierten Zellulose im allgemeinen viel rascher. Das Ausgleichsvermögen ist geringer. Die Quellung der Faser beeinflusst also rein mechanisch die Durchfärbung des Färbegutes stark. Netzmittel werden nötig zur Erzielung einer gleichmäßigen Anfärbung.

Es wird u. a. über Anfärbeversuche mit einem Indanthrenpräparat berichtet, das nicht erst in die Leukobase übergeführt zu werden braucht, da seine Dispersität sehr hoch getrieben ist. Die Teilchen von Indanthren Plv. fein haben einen Durchmesser von 0,02 bis 0,36 μ . Die kleinsten Teilchen, deren Anteil allerdings nur 10 Proz. beträgt, kommen in der Größenordnung den Aggregaten des Leukofarbstoffs Peregale nahe, die Valkó zu 0,0077 bestimmt hatte.

R. E. Lg.

g) Kautschukchemie.

Roth, W. A. und E. Rist-Schumacher, **Anwendungen und Ergebnisse physikalischer Methoden in der Kautschukwissenschaft. II. Arbeitsmethoden und Ergebnisse der Thermochemie auf dem Gebiet hochpolymerer Substanzen.** (Kautschuk 18, 137, 1942.)

Nach dem Heßschen Satz ist die nicht meßbare Wärmetönung einer Reaktion AB gleich der Differenz der Wärmetönungen zweier Reaktionen, die die Stoffe A und B als Endprodukte aufweisen. Um also die Polymerisationswärme eines Stoffes, wie z. B. des Kautschuks, zu ermitteln, verbrennt man das Polymere und das Monomere in einer Bombe und erhält in der Differenz beider Ergebnisse den gesuchten Wert. Da jedoch diese Unterschiede sehr gering sind, muß mit größter Genauigkeit gearbeitet werden, wie dies am Beispiel des Plexiglasses gezeigt wird. Die Versuchsanordnung, der Bau der Bombe und die Auswertung des gewonnenen Zahlenmaterials wird eingehend, bis in die kleinsten Einzelheiten, geschildert. Zum Schluß sind in einer Tabelle die bisher veröffentlichten Werte der Verbrennungswärmen von Hochpolymeren und ihrer Monomeren zusammengestellt.

H.-J. Orthmann.

Kluckow, P.-Berlin-Dahlem, **Gummipflege- und Schlauchdichtungsmittel.** (Kautschuk 18, 142, 1942.)

Die Alterung von Kautschukerzeugnissen ist ein nicht rückgängig zu machender Vorgang, der durch die Einwirkung des Lichtes und des Luftsauerstoffes bewirkt wird. Aus diesem Grunde sind Ankündigungen der Art, daß es Erzeugnisse gäbe, die diesen Prozeß rückgängig machten, unrichtig. Die auf den Markt gebrachten Mittel lassen sich in 2 Gruppen einteilen. Die der ersten sind wässrige Dispersionen aus Weichgummi, Korkmehl unter eventueller Beimischung von Glycerin. Bei ihnen ist bei sorgfältiger Prüfung keine Verbesserung der Eigenschaften des gealterten Kautschuks festzustellen. Ferner besteht

bei ihrer Anwendung die Möglichkeit, daß Teile dieser Mischungen in die Ventile gelangen und in das Reifen- gewebe eindringen und somit Neuprotektieren un- möglich machen. Die zweite Gruppe besteht aus Öl oder Dispersionen organischer Lösungsmittel. Die ihnen meist nachgesagte Tiefenwirkung beruht darauf, daß sie den brüchig gewordenen Kautschuk auf- quellen und so auf kurze Zeit eine Weiterverwendbar- keit ermöglichen. Da der Reifen jetzt aber weicher geworden ist, geht diese „Verjüngung“ auf Kosten der Abreibfestigkeit und damit der Lebensdauer. Zusammenfassend kann nur gesagt werden: „... er- scheint die Herstellung und Verwendung solcher Pflegemittel zur Zeit überflüssig und ihre Existenz nur geeignet, mehr Schaden anzurichten als Vorteile zu bieten.“ H.-J. Orthmann.

Roth, W.-Freiburg, **Arbeitsmethoden und Er- gebnisse der Thermochemie auf dem Gebiet der hoch- polymeren Substanzen.** (Kautschuk 19, 1, 1943.)

Es werden noch kurz einige Ergänzungen zu der mit Frau Rist unter gleichem Titel im November- heft 42 veröffentlichten Arbeit gegeben. So hat bei Bunapolymerisaten eine Verringerung der Jodzahl eine Abnahme der Verbrennungswärme und einen Anstieg der Erweichungstemperatur im Gefolge. Weiterhin wird darauf hingewiesen, daß auch die Bestimmung der spezifischen Wärmen zur Thermo- chemie gehört und gleichzeitig hierzu ein einfaches Verfahren angegeben. Die direkte Ermittlung von Benetzungs-, Verbrennungs- und Vulkanisations- wärmen ist nicht möglich, sie lassen sich daher nur aus den Differenzen der verschiedenen Verbrennungs- wärmen errechnen. Zum Schluß wird zur Frage der Bestimmung der ebenfalls thermochemisch wichtigen Wärmedurchgangszahl bemerkt, daß dies ein haupt- sächlich physikalisches und aus diesem Grunde nicht in den Rahmen dieser Arbeit fallendes Problem sei. H.-J. Orthmann.

van Nouhuys, H. L., **Die Durchlässigkeit von Ballonstoffen für Wasserstoffgas.** (Melliand Textilber. 24, 507, 1943.)

Die Gasdurchlässigkeit ist von Bedeutung für Luftballons, Autoreifen, Schläuchen, Gasmasken, aber auch bei Vulkanisation mit Gasen. Setzt man die spezifische Permeabilität des Kautschuks für $H_2 = 1$, so ist die für Wasserdampf = 50, für $CO_2 = 2,9$, für He = 0,65, für $O_2 = 0,45$. Reine Diffusion kann es demnach nicht sein. Ist ein mit H_2 erfüllter Raum durch eine Kautschukmembran von einem Luftraum getrennt, so wandern H_2 und Luft in der Membran in entgegengesetzter Richtung.

Bei der Raschprüfung des Alterns von Ballon- stoffen sollte man nicht nur die Oxydation durch Eindiffundieren erwärmter Luft beachten, sondern auch den Einfluß der Bewitterung einschließlich der Lichtwirkung. R. E. Lg.

Walter, P., **Einige Laboratoriumsapparate.** (Rev. gén. Caoutchouc 19, 265, 1942.)

Es werden ausführlich einige vom Verfasser ent- wickelte Laboratoriumsgerätschaften beschrieben. Ein automatisches Kautschukalterungsgerät gestattet, die Probe gleichzeitig den verschiedensten Temperaturen, Feuchtigkeiten, Gasen (wie Ozon und Sauerstoff) auszusetzen und dabei mit einer Quecksilberdampf- lampe zu bestrahlen. Bei dem danach beschriebenen Porosimeter wird das unter einen bestimmten Druck stehende Gas gegen die Probe gepreßt und der durch- gegangene Teil in einer pneumatischen Wanne auf- gefangen. Des weiteren folgt ein je nach Soxhlet und Kumagawa gebauter Extraktionsapparat und

eine automatische Filteranlage, bei der mittels eines Fühlers das Absinken des Flüssigkeitsniveaus im Trichter verfolgt werden kann. Sinkt der Flüssigkeits- spiegel unter ein bestimmtes Niveau, so wird auto- matisch nachgegossen. Zum Schluß wird ein Univer- salheizofen beschrieben, der je nach Bedarf als Ofen, Trockenschrank, Heiztrichter und Destillationskolben- behälter verwandt werden kann.

H.-J. Orthmann.

Sarrut, J.-Paris, **Herstellung von positivem Latex.** (Rev. gén. Caoutchouc 19, 273, 1942.)

Bei der Reversion des Latex stellen sich häufig Schwierigkeiten heraus, die von den, diese Fragen behandelnden Autoren meist übergangen werden. So ist es im Falle des konservierten Latex häufig nicht mehr möglich, aus ihm stabile Konzentrationen herzustellen, wenn er im Bestimmungslande angelangt ist. Aus diesem Grunde wäre es zweckmäßig, ihn unter Verwendung kationiger Seifen gleich auf der Pflanzung umzuwandeln. Ferner muß auch noch darauf hingewiesen werden, daß Latizes von anderen Pflanzen, wie z. B. Funtumia Elastica eine sehr große Beständigkeit gegenüber Änderung des pH aufweisen. Zwar sind diese Stoffe z. Z. noch nicht im technischen Gebrauch, doch wird bei stärkerer Inanspruchnahme der afrikanischen Rohstoffquellen auch mit ihrem verstärkten Einsatz zu rechnen sein, um so mehr, da sie auch besonders zur Herstellung positiven Latex geeignet sind. H.-Z. Orthmann.

Jakobs, F., **Die afrikanischen Kautschuke.** (Rev. gén. Caoutchouc 19, 276, 1942.)

Es wird eine ausführliche Übersicht über das Vorkommen und die mengenmäßige Erzeugung des Roh- und Pflanzungskautschuks in den verschiedenen französischen Kolonien in Afrika gegeben.

H.-J. Orthmann.

h) Leim, Gelatine, Stärke, Klebemittel.

Henk, H. J., **Die Herstellung von Flaschen- verschlüssen aus Gelatine.** (Seifensieder-Ztg. 1943, 57.)

Metallhülsen werden in die heiße, etwa 50proz. Gelatinelösung so eingetaucht, daß sie sich außen damit überziehen. Nach einer Härtung durch ein Formaldehydbad werden sie abgezogen und ge- trocknet. Die so gelieferten Gelatine kapseln, die auch einen Gehalt an Weichmachern, Farbstoffen und Schutzmittel gegen Bakterien- und Pilzbefall haben, werden in Wasser wieder aufgeweicht, über den Flaschenhals gestülpt und trocknen gelassen.

R. E. Lg.

i) Zellstoff, Zelluloid, natürliche und künstliche Textilfasern, plastische Massen.

Lietz, G.-Chemnitz, **Kolloidchemische Vorgänge bei der Textilveredlung.** (Zellwolle, Kunstseide 1, 77, 1943.)

Ausgehend von allgemeinen Vorstellungen über den chemischen und kolloidchemischen Aufbau der Faserstoffe, sowie ihre Reaktionsweise, wird die kolloidchemische Betrachtungsweise in den Mittel- punkt gestellt. Die Grenzfläche Faser/Wasser ist der Sitz der wesentlichen, für die Textilveredlung wichtigen Reaktionen. Man denke an das Färben mit basischen oder sauren Farbstoffen, an das unter- schiedliche Aufziehvermögen von ionogenen oder nichtionogenen Waschmitteln, an die Avivage mit anion- oder kationaktiven Stoffen und nicht zuletzt an die vielseitigen Quellungserscheinungen.

Das Problem der Faserschmierung, also der Vor- gang wie Präparieren, Schmelzen, Imprägnieren, Avivieren u. dgl. wird auf das allgemeinere Problem

der Schmierung überhaupt zurückgeführt und diskutiert. Die Vorgänge der porös-wasser-abstoßenden Imprägnierung, der Verfahren zur Erhöhung der Knitterfestigkeit der Faserstoffe, sowie der Quellfestausrüstung nach dem Formaldehydverfahren werden kurz gestreift. Erbring.

k) Seifen, Öle, Harze, Schmiermittel, Reinigungsmittel, Anstrichfarben usw.

Paice, E. S., **Erdölharz-Emulsionen.** (Lack-, Farben-Ztg. 1943, 176.)

Die zu Dachpappen und Teerstraßen benutzten Erdölharz- bzw. Albinoasphalt-Emulsionen werden auf einem Schnellmischer oder besser einer Kolloidmühle erzeugt. Um genügend Pigment oder Füllstoff zu tragen, sollten sie mindestens 10 Proz. Bitumenbindemittel enthalten. Als Emulgatoren bewähren sich besonders die Na-Salze hochmolekularer Naphthensäuren. Die Haltbarkeit ist gut, da das spezifische Gewicht dieser Harze dem des Wassers nahesteht. Ein baldiges Brechen der Emulsion nach dem Auftrag, namentlich bei einem solchen auf Fahrbahnen ist erwünscht. Von den Protein-Emulgatoren hat sich besonders Kaseinat bewährt. In der Schimmelfestigkeit ist Naphthensäure besser als Kasein.

R. E. Lg.

Stühmer, G., **Die Imprägnierung gegen Nässe, Feuer, Fäulnisreger und Insekten.** (Textil-Ring 1943, Nr. 4.)

Eine Systematik der Wasserdichtung und der wasserabstoßenden, luftdurchlässigen Imprägnierung. Seifen (in Verbindung mit Wachsen, Paraffinen) werden mit Al- und andern Metallsalzen umgesetzt und verschließen die Poren. Schwerimprägnierungen mit Talg- oder Harzkernseifen, Wachse, Kolophonium usw. Wachstuchähnliche Eigenschaften durch Aufstreichen von Kautschuk in Benzin usw. — Einbadimprägniermittel wie Ramasit, Paralin, Imprägnol. Beim Velan-Verfahren entstehen Verbindungen von Salzen quaternärer Ammoniumbasen mit der Zellulose oder dem Protein der Fasern. Persistole, Hydrophobole und Netumide enthalten seltene Erdmetallsalze, die mit Wachs-, Fett- und Paraffinkörpern auf der Faser guthaftende Abperlaffekte geben. Rottale sind Paraffin-Kunstharzmischungen.

R. E. Lg.

o) Filtrieren, Klären, Schlämmen, Staubbinding, Zerkleinern, Rauchfrage.

Rühlemann, **Reinigung von Ölen mit Hofa-Filterstoff.** (Papierfabr., Wbl. Papierfabrikat. 1943, 220.)

Das schon 1931 empfohlene Verfahren findet jetzt Anwendung. Stark verunreinigtes Schneidöl konnte im Gegensatz zu Putzwollfiltern durch solche von Holzfaserstoff von den Leichtmetallteilchen befreit werden. Schichthöhe 20 mm, gepreßt zwischen zwei Sieben. Die Emulsionsbeständigkeit eines gefilterten Turbinenöls wird auch dann durch den Harzgehalt der Holzfaser nicht beeinträchtigt, wenn man die Faser aus dem harzreicheren Fichtenholz statt aus Aspenholz herstellt.

R. E. Lg.

p) Histologische Technik, Härtung und Färbung mikroskopischer Präparate.

Sylvén, B.-Stockholm, **Über das Vorkommen von hochmolekularen Esterschweifelsäuren im Granulationsgewebe und bei der Epithelregeneration.** (Acta Chirug. scand. 86, Suppl. 66, 1, 1941.)

Die Bezeichnung Muzin sollte den epithelialen Sekretionsprodukten vorbehalten bleiben, welche

Mukoproteine vom Typ der Mukoitinschwefelsäure enthalten. Denn die bei den Biologen beliebte allgemeine Bezeichnung als Muzine oder Schleimstoffe ist nicht mehr berechtigt, nachdem die chemische Konstitution der vielen im Organismus vorkommenden hochmolekularen Esterschweifelsäuren größtenteils geklärt ist. Allerdings ist dem Histologen Vorsicht geboten, da sowohl Mono- wie Polyesterschwefelsäuren in einer ganzen Anzahl von Geweben gleichzeitig an verschiedene morphologische Elemente derselben gebunden vorkommen. Die Morphologie muß deshalb hier die Chemie unterstützen. Die mit dem metachromatischen Toluidinblau (im Anschluß an L. Lison 1933) bewirkten verschiedenartigen Anfärbungen über die freien und gebundenen Anteile dieser chromotropen Stoffe werden ausgenutzt. R. E. Lg.

Hydén, H.-Stockholm, **Protein-Stoffwechsel in Nervenzellen während des Wachstums und der Funktion.** (Acta Physiol. scand. 6, Suppl. 17, 1, 1943.)

Auch in den Nervenzellen zeigt sich nach dem UV-Verfahren von Caspersson, unterstützt durch Mikrotomschnittveraschung und Feulgen-Färbungen die Bedeutung der vom Kern (über das Kernkörperchen) an das Protoplasma abgegebenen Nukleinsäure für die Synthese höhermolekularer Proteine im Protoplasma. Wie die Reizung motorischer Nervenzellen zeigt, werden jene Proteine bei der Funktion verbraucht. In der Ruhe findet durch Vermittlung jener Nukleinsäure wieder Neubildung statt.

R. E. Lg.

q) Kunststoffe.

Krause, E.-Chemnitz, **Neuartiges Prägeverfahren für Lederaustauschstoffe.** (Kunststoffe 33, 75, 1943.)

Es wird kurz ein Verfahren beschrieben, bei welchem mit 2 Walzenprägekalandern verschiedene Muster mit ein und derselben Prägewalze hergestellt werden können.

H.-J. Orthmann.

Gastrow, H.-Zerbst, **Spritzgußformen für Teile mit niedrigen Hinterschneidungen.** (Kunststoffe 33, 77, 1943.)

In der Weiterführung der Artikelreihe (Kunststoffe 32, 339, 1942) über den Bau von Spritzgußformen wird in diesem Heft besprochen, wie sich Teile mit niedrigen Hinterschneidungen, wie z. B. Deckel mit Innengewinden, herstellen lassen.

H.-J. Orthmann.

Bücherbesprechungen.

Einführung in die physikalische Chemie. Thermodynamik. Kinetik. Von Prof. Dr. Jörn Lange. Gr.-8°. VIII, 204 Seiten, mit 98 Abbildungen. (Wien 1942, Springer-Verlag.) Preis brosch. RM 9.60.

Die vorliegende „Einführung in die physikalische Chemie“ Langes macht sich zur Aufgabe, den Studenten, vor allem den Chemiestudenten, an das physikalische Denken, als dessen Grundbegriff die Funktion angesehen wird, zu gewöhnen. Es werden gewisse, wenn auch nicht besonders viele mathematische Kenntnisse vorausgesetzt. Nach Einführung der wesentlichen thermodynamischen Begriffe wird das thermodynamische Potential zur Grundlage der weiteren Ableitungen gemacht.

Der Aufbau des ersten (thermodynamischen) Teiles ist nach diesen Gesichtspunkten konsequent

durchgeführt. Durch die Vereinheitlichung der Ableitungen wird eine Wiedergabe aller wesentlichen thermodynamischen Gesetze auf relativ engem Raum ermöglicht.

Wenn an dieser Stelle ein Bedenken geltend gemacht werden muß, so betrifft es den vom Verfasser einleitend gewählten Leserkreis. Für den jungen Chemiestudenten, der sich auf dem Gebiet der physikalischen Chemie einarbeiten soll, ist das Buch nach Ansicht des Referenten nur bedingt geeignet. Wenn der auf Beobachtung meßbarer Vorgänge geschulte junge Chemiker die immerhin nicht ganz einfachen Gesetzmäßigkeiten der physikalischen Chemie erlernen und gleichzeitig auf abstraktes Denken umgeschult werden soll, so wird ihm von vornherein die Sache unnötig erschwert. Thermodynamische Begriffe lassen sich aber teilweise durch gleichzeitige Behandlung kinetischer Überlegungen wesentlich anschaulicher machen. So sollte z. B. der Studierende, wenn ihm die Molwärmen definiert werden, auch sofort die Bedeutung ihrer Zahlenwerte bei ein- und mehratomigen Gasen sowie bei festen Stoffen, die sich auf Grund der statistischen Wärmetheorie ergeben, kennenlernen. Er bekommt damit recht konkrete Vorstellungen von der spezifischen Wärme, deren Fehlen ihm nur seine Lernarbeit erschweren könnte. (Die Regel von Dulong und Petit z. B., die sich auf Grund kinetischer Überlegungen ergibt, ist bei Lange praktisch gar nicht erwähnt.) Auch die Aversion, die nicht nur viele Studenten, sondern auch noch manche Fachkollegen vor dem Begriff der Entropie empfinden, läßt sich oft dadurch beheben, daß man, von den Gedanken Boltzmanns ausgehend, auf den engen Zusammenhang zwischen Entropie und Ordnungszustand hinweist und die Entropieänderungen in Verbindung mit den Änderungen des Ordnungszustandes betrachtet.

Diese Kritik bezieht sich also nicht auf den Inhalt des Buches, sondern lediglich auf die Wahl des Leserkreises. Für die älteren Studierenden sowie für die Lehrenden der physikalischen Chemie wird das Buch mit seinem straffen Aufbau, seinen klaren Erläuterungen der Grundbegriffe und seinen zum Teil völlig neu ausgewählten Beispielen außerordentlich anregend sein. Es wird ihn vor allem, soweit das vielleicht noch nicht der Fall war, an ein abstraktes Denken gewöhnen.

Aus der physikalischen Denkweise des Buches folgt konsequenterweise auch, daß z. B. die Bildungswärme exothermer Reaktionen mit negativem Vorzeichen geschrieben wird. Da der Verfasser jedoch die thermochemischen Reaktionsgleichungen beibehalten will, die man bisher in der Form $A + B = AB + x \text{ cal}$ schrieb, führt er den Begriff des „Wärmebedarfs“ der Reaktion ein und schreibt: $A + B - x \text{ cal} = AB$. Ob sich diese Schreibweise vielleicht einbürgert, muß wohl, wie überhaupt die Klärung des z. Z. noch vorhandenen Durcheinanders der thermochemischen Nomenklatur, der Zeit überlassen werden.

Der zweite (kinetische) Teil des Buches ist ebenso wie der erste übersichtlich und anregend. Allerdings würde man hier (bei dem heutigen Stand der Forschung) auch ein wenigstens kurzes Eingehen auf die Kinetik des festen Zustandes begrüßen.

O. Kubaschewski (Stuttgart).

Praktische Geophysik für Lehre, Forschung und Praxis. Von Prof. Dr. phil. Otto Meisser. 80. XII. 368 Seiten, mit 310 Abbildungen. (Dresden

1943, Verlag Theodor Steinkopff.) Preis brosch. RM 36.—, geb. RM 37.50.

Nicht nur der Stoff nach der Studienordnung für Geophysiker von 1941 ist hier zusammengefaßt, sondern alle für den Physiker, Geologen, Meteorologen, Bergmann, Markscheider und Bodentechniker wichtigen Grenzgebiete der Erdphysik sind einbezogen. Man lernt die neuesten Vorstellungen vom Aufbau der Erde und der Wellenverfahren, welche diese ermöglicht haben. Nur in einem ist sowohl der geistige Inhalt als auch die Ausstattung des Buches nicht zeitgemäß. Beides ist vielmehr so vorzüglich, wie es nur sein könnte.

Für eine Besprechung in der Kolloid-Zeitschrift würde man natürlich gern Beziehungen der Geophysik zur Kolloidchemie anführen. Jedoch sind diese noch zu gering, als daß sie in der Einleitung zu den Nachbarwissenschaften hätte gezählt werden können. Gewisse Berührungspunkte sind aber zu erwarten, sobald in der Erdbebenforschung die Thixotropie mehr Bedeutung bekommt. Für Bänderungen im Sinne von Ury-Lloyd sind ebenfalls die Bedingungen in der Erde und der Atmosphäre vorhanden. Allerdings haben diese bisher selbst in der Hydrodynamik, z. B. von Prandtl keine Beachtung gefunden. Im Abschnitt über den Aufbau der Atmosphäre berührt natürlich Meissner schon einige Probleme der Aerokolloidik.

R. E. Liesegang (Frankfurt a. M.).

Chemischer Bautenschutz. Von Dr. A. W. Rick. Zweite erweiterte und verbesserte Auflage (Technische Fortschrittsberichte, Band 46). 80. 138 Seiten, mit 7 Abbildungen. (Dresden 1943, Verlag Theodor Steinkopff.) Preis brosch. RM 5.50, geb. RM 7.—.

In kurzer Zeit ist nun eine neue Auflage dieses Werkes erschienen. Das Buch, das in erster Linie für die Praktiker des Baufaches gedacht ist, zeigt eine Fülle von anregenden und wertvollen Abhandlungen, die auch für den Chemiker, der sich mit baustofftechnischen Fragen und auch solchen des Baustoffschutzes beschäftigt, von hohem Interesse sein dürften. Zeitnahe und zeitbedingte Probleme behandelt das Buch mit großer Gründlichkeit, denn gerade die Verluste an Bau- und Werkstoffen und die durch Bauschäden bedingten, oft erheblichen Betriebsstörungen fordern heute mehr denn je eine intensive Stellungnahme zu diesen und ihnen verwandten Fragekomplexen. Die durch bautechnische Momente hervorgerufenen und nicht immer vermeidbaren Zerstörungen von Sachwerten auf ein Minimum zu beschränken, bedeutet die Problemstellung in vorliegendem Buche, die in umfassendem Maße behandelt ist. Ebenso eindringlich wird auch auf die kulturelle Bedeutung des Bautenschutzes hingewiesen. In den vier ersten Kapiteln werden die Baustoffe, die Baustoffzerstörer und ihre Wirkung, die Bautenschutzstoffe und schließlich Baustoff, Bauform und Bauverfahren unter dem Gesichtspunkt des Bautenschutzes eingehend behandelt. Ein weiteres Kapitel folgt über Abdichtung und Verfahren, über Schrifttum und über Baustoffschädiger. Letztere sind tabellarisch in Zusammenhang gebracht mit den entsprechenden Schutzverfahren und Schutzmitteln. Die Prüfung über Bautenschutzmittel hätte vielleicht etwas ausführlicher gestaltet werden können; sie ist wichtig und interessant zugleich. Ein reichhaltiges Sachverzeichnis vervollständigt den wertvollen Band. Bildwiedergabe und Druck sind ohne Tadel.

E. Boye (Bad Kreuznach).

Mitteilungen

der

KOLLOID-GESELLSCHAFT (E.V.)

Sitz der Kolloid-Gesellschaft, Leipzig C 1,
Linnéstraße 2

Anschrift für Anmeldungen und
Vereinssachen: Prof. Dr. Hans Erbring,
München 13, Franz-Joseph-Str. 31



Anschrift für Zahlung von Mitgliedsbeiträgen:

Kolloid-Gesellschaft, Dresden-Bl.,
Residenzstraße 32
Postscheckkonto Dresden 34760

Februar 1944

Stellv. Vorsitzender:

Schatzmeister:

Schriftführer:

Mitglied

Um Mitglied zu werden

Die Mitgliedsbeiträge

Zweck

Prof. Dr. A. Lottermoser, Dresden A 24, Altenzeller Straße 31

Dr.-Ing. e. h. Th. Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32

Prof. Dr. H. Erbring, Institut für Kunstfaserforschung an der
Technischen Hochschule München 13, Franz-Joseph-Str. 31

der Kolloid-Gesellschaft kann jede für Kolloidwissenschaft interessierte Person oder Firma werden, gegen deren Wahl nach zweimonatiger Veröffentlichung in der Kolloid-Zeitschrift kein Einspruch erhoben wird. teilt man dem Schriftführer der Kolloid-Gesellschaft, Herrn Prof. Dr. Hans Erbring, München 13, Franz-Joseph-Str. 31, diese Absicht unter Nennung zweier befürwortender Mitglieder der Gesellschaft mit. Sind solche Mitglieder nicht bekannt, so setze man sich unter näherer Personenangabe ebenfalls mit dem Schriftführer in Verbindung, der weiteres veranlassen wird.

betragen für physische Personen 3 RM (für immatrikulierte Studenten und akademische Assistenten ohne feste Anstellung 1,50 RM), für juristische Personen (Firmen und Institute) 10 RM.

der Kolloid-Gesellschaft ist die Pflege der reinen und angewandten Kolloidwissenschaft und ihrer Nachbarggebiete, sowie die Pflege und Förderung der persönlichen Beziehungen zwischen ihren Vertretern.

Neu - Anmeldungen

Durch C. Trogus und H. Erbring:

Steinmann, R. Dr.-Ing., Sächsische Zellwolle
Plauen i. V.

Tagesnachrichten

Berlin. Chemiker Dr. Emil Fischer, der frühere Leiter des Chemischen Laboratoriums der Siemenswerke und Dozent bei der Chemotechnikerschule in Berlin, ist Ende des vergangenen Jahres verstorben.

Dr. H. Hofstetter, Assistent am Kaiser-Wilhelm-Institut für Biochemie, Berlin, ist im Osten gefallen.

Braunschweig. Dr. Dr. chem. h. c. R. Lepsius wurde beauftragt, das Fach Kunststoffe in Vorlesungen und Übungen an der Technischen Hochschule zu vertreten.

Budapest. Priv.-Doz. Dr. A. Müller, Oberassistent am Organischen und Pharmazeutischen Institut der Universität Budapest, wurde zum a. o. Prof. ernannt.

Dr.-Ing. Dr. mont. e. h. Otto Petersen, Leiter der Reichsfachschaft Berg- und Hüttenwesen des NSBDT, und Schriftleiter der Zeitschrift „Stahl und Eisen“, vollendete am 13. Januar sein 70. Lebensjahr. Aus diesem Anlaß wurde ihm die Goethe-Medaille für Kunst und Wissenschaft verliehen.

Düsseldorf. Dr.-Ing. Dr. mont. e. h. Otto Petersen, Leiter der Reichsfachschaft Berg- und Hüttenwesen des NSBDT, und Schriftleiter der Zeitschrift „Stahl und Eisen“, vollendete am 13. Januar sein 70. Lebensjahr. Aus diesem Anlaß wurde ihm die Goethe-Medaille für Kunst und Wissenschaft verliehen.

Erlangen. Em. Prof. Dr. Ferdinand Henrich, ehem. Extraordinarius für analytische Chemie an der Universität Erlangen, feierte am 23. Februar 1944 sein 50jähriges Doktorjubiläum.

Frankfurt a. M. Kürzlich erfolgte die Gründung der Technisch-wissenschaftlichen Vereinigung für Brauerei und Gärung. Durch diese Vereinigung, die das Ziel hat, die technisch-wissenschaftliche planvolle Gemeinschaftsarbeit auf dem Gebiete der Brauerei und Gärung zum Nutzen der deutschen Volkswirtschaft zu fördern, wurden auf Weisung des Reichswalters NSBDT, Reichsminister Speer, die bisher auf diesem Gebiete arbeitenden Vereinigungen Technisch-wissenschaftliche Vereinigung des Brauerei- und Mälzerei-Gewerbes und die Unterfachgruppe Brau-

! Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung !

CHLORAMIN

p-Toluolsulfomonochloramid-Natrium

Kahlbaum

Vielfach brauchbarer Ersatz für J

A. NOLL: Chemiker-Ztg. 1924, S. 845 und 1940, S. 308

11

Wie alle
Reagenzien

Kahlbaum

in bewährter

Reinheit



SCHERING A.G. BERLIN



Bölo-K

markenpflichtig

das hautschonende
Reinigungsmittel in
Stückform

für berufsgefährdete u. geschädigte Haut
Wegen Bezugsmöglichkeiten bitten wir
anzufragen

Hersteller:

**Cirine-Werke
Chemnitz**

Die Chemie des Thiophens

Von

Dr.-Ing. Wilhelm Steinkopf

em. o. Professor an der Techn. Hochschule Dresden

VIII, 232 Seiten, mit 1 Abbildung. (1941)

RM 18.—, geb. RM 19.50

(Wissenschaftliche Forschungsberichte, Bd. 53)

Der Verfasser legt die Ergebnisse seiner 30jährigen „Studien in der Thiophenreihe“, meisterhaft dargestellt, in gedrängter Kürze übersichtlich und klar zusammengefaßt, vor, in welche er alle übrigen inzwischen veröffentlichten und in zahlreichen Einzelberichten verstreuten neuen Tatsachen des ganzen Gebietes eingeflochten hat. Man ist angesichts dieses Überblickes erstaunt über die Fülle an neuem Material, welches wir in erster Linie den eigenen Arbeiten des Verfassers verdanken Sowohl die Studierenden als auch alle in der Technik stehenden an der Thiophenchemie interessierten Chemiker werden das Erscheinen dieses Buches, für welches sich jedes Wort der Empfehlung erübrigt, dankbar begrüßen.

Die Chemie

... mit der Gründlichkeit eines Beilstein zusammengestellt, so daß es in der vortrefflichen Übersicht für jeden, der sich auf diesem interessanten Sondergebiet der synthetisch-organischen Forschung orientieren oder einarbeiten will, wertvolle Dienste leisten wird.

Korrosion und Metallschutz

**Verlag von Theodor Steinkopff
Dresden und Leipzig**



ARZNEIMITTEL

CHEMIKALIEN

REAGENZIEN

DER CHEMISCHEN FABRIK

E. Merck

DARMSTADT

WELTBEKANNT DURCH

REINHEIT UND ZUVERLÄSSIGKEIT

Unsere

Oxalfone

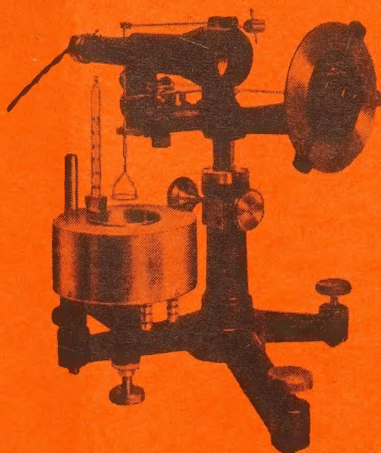
die bewährten ober-
flächenaktiven Mittel
für die Faserveredlung
und andere Zwecke

RUDOLF & CO. CHEMISCHE FABRIK
ZITTAU • WARNSDORF SUDETENLAND



Interfacial-Tensiometer

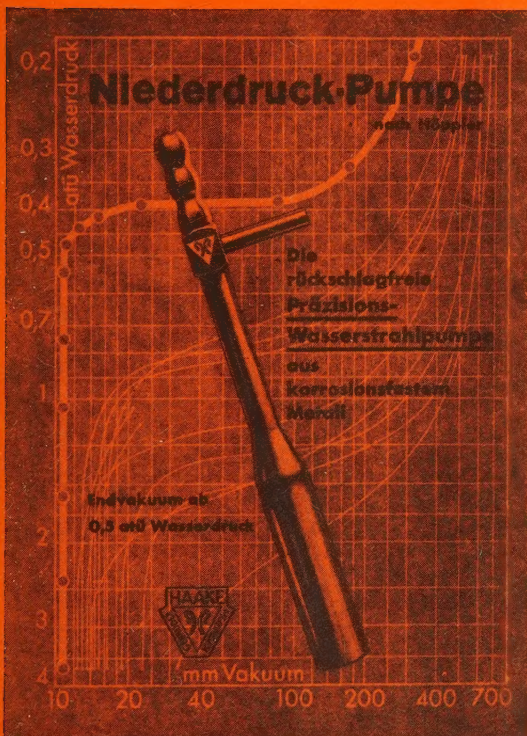
nach Lecomte du Nouy
Neues verbessertes Modell n. Dr. Fr. Seelich



Prüfung von Emulgier- und Netzmitteln
Nachweis von Oxydations- und
Polymerisationsvorgängen

A. Krüss · Hamburg 39b

Optisch-mechanische Werkstätten
Inh. Dr. Paul Krüss Gertigstraße 31



Gebrüder Haake, Fabrik wissenschaftl. Apparate, Post Hermsdorf b. Dresden

Leistungssteigerung
-und-
Lösungsmittel?

Hautschädigungen durch Lösungsmittel (Benzin, Petroleum, Äther, Alkohol, Terpentin usw.) verhindern oft die erstrebte Leistungssteigerung durch den Ausfall an Arbeitsstunden.

Wirksamen Schutz gegen die meisten Lösungsmittel gewährt die Hautschuttsalbe

Blankonin

Carl Blank, Bonn/Rh., Chem.-pharm. Abt.

Selen-Photoelemente

Lieferbar in verschiedenen Größen von 12—145 mm Durchmesser

Ausführliche Druckschriften stehen zur Verfügung

Spezialfabrik lichtelektrischer Zellen und Apparate



DR. B. LANGE

BERLIN-ZEHLENDORF-W, HERMANNSTR. 14-18

Fernruf: Sammel-Nr. 850888 — Telegr.-Adr.: Photozelle Berlin



HELLIGE OSMOMETER

nach Dr. G. V. Schulz

zur Bestimmung des Molekulargewichtes makromolekularer Stoffe mit Molekulargewichten über 5000, wie Zellsulfolerivate, Stärke, Glykogen, Polystyrol, Kunststoffe, Kautschuk usw.

Verlangen Sie Liste 24 os

F. HELLIGE & Co.
Freiburg i. Br.

Fabrik wissenschaftlicher Apparate



Hautschäden bedeuten

Arbeitsminderung
Arbeitsunfähigkeit
Leistungsausfall

sie werden verhindert
durch

Praecutan
1941

das schwachsaure Therapeutikum

**Hautschonendes, quellungs-
freies Tiefenreinigungsmittel**

Vom Ausschuß zur Verhütung gewerblicher Hauterkrankungen (gemeinschaftlicher Ausschuß des Amtes Gesundheit u. Volksschutz der DAF. und der Deutschen Gesellschaft für Arbeitsschutz) empfohlen

Weitere Einzelheiten durch die Alleinhersteller:
Chemische Fabrik Stockhausen u. Cie.
Krefeld



50-Ltr.-Schwingmühle

Verlangen Sie unsere Druckschriften!

*Staubfeinheiten
von
kolloidem Charakter*



**SIEBTECHNIK
GMBH
MÜLHEIM-RUHR**